

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur - Ingénieur.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SORPTION D'IODE

PAR LES FIBRES DE CELLULOSE

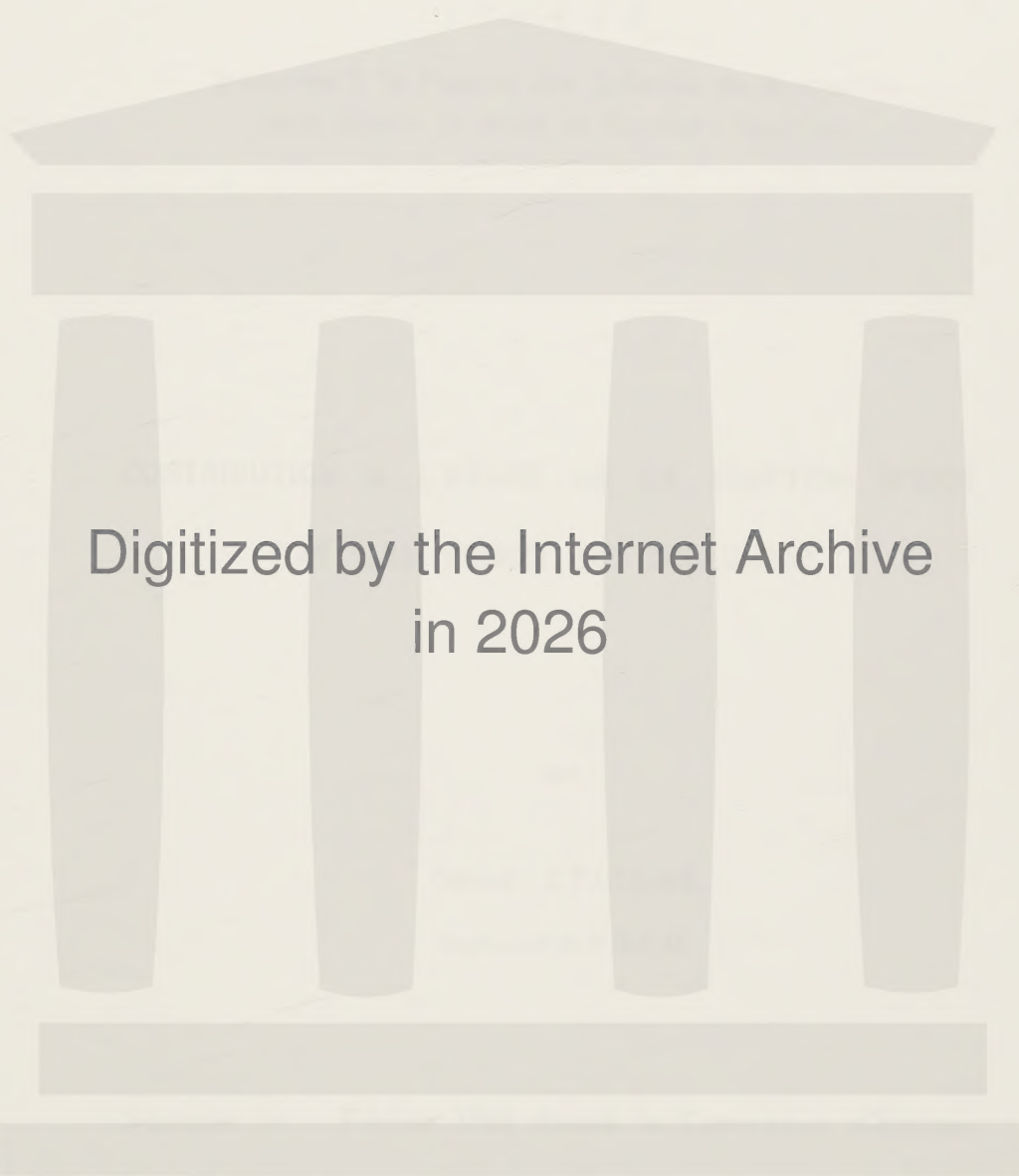
par

Gérard ETIENNE

Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le Février 1969 devant la Commission d'Examen.

Jury :	M. J. SALVINIEN,	Président
	M. E. KAHANE,	
	Mme H. COLSON - GUASTALLA,	} Assesseurs
	M. A.B. LINDENBERG,	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0010

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur - Ingénieur.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SORPTION D'IODE
PAR LES FIBRES DE CELLULOSE

par

Gérard ETIENNE

Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le Février 1969 devant la Commission d'Examen.

Jury :	M.	J. SALVINIEN,	Président
	M.	E. KAHANE,	
	Mme	H. COLSON - GUASTALLA,	} Assesseurs
	M.	A.B. LINDENBERG,	



Doyen : A. CASADEVALL
Assesseurs : Ch. SAUVAGE - P. DUMONTET
Doyen Honoraire : P. MATHIAS
Professeurs Honoraires : R. JACQUES J. SOULA
M. CASTERAS G. DENISOT
E. CARRIERE J. GRANIER
E. TURRIERE C. BOUHET

Professeurs titulaires :

M. M. MOUSSERON	Chimie Organique
M. L. EMBERGER	Botanique
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mlle O. TUZET	Zoologie
Mlle G. CAUQUIL	Chimie Organique
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie Physique
Mlle A.M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	Biologie Végétale
M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique

M.	R.	LEGENDRE	Zoologie
M.	I.	ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	A.	CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B.	PISTOULET	Physique
M.	C.	ROUMIEU	Analyse Supérieure
M.	J.	ROBIN	Physique
M.	A.	POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux
M.	R.	LAFONT	Physique
M.	R.	JACQUIER	Chimie
M.	J.	FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J.	REGNIER	Chimie
Mme	J.	CHARLES	Mathématiques
M.	P.	CAILLON	Physique
M.	J.	ROUZAUD	Chimie
M.	C.	SAUVAGE	Botanique
M.	H.	CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G.	VERNET	Biologie Animale
M.	L.	CECCHI	Physique
M.	H.	ANDRILLAT	Astronomie
M.	M.	SAVELLI	Physique
M.	M.	MATTAUER	Géologie
M.	L.	EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M.	C.	DELOUPY	Physique
M.	L.	GRAMBAST	Botanique

Professeurs sans chaire :

Mme	M.L.	DE POUQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M.	P.	MURAOUR	Géophysique Appliquée
M.	G.	TOURNE	Chimie
M.	J.	REMY	Géologie
M.	P.	DEMANGEON	Géologie
M.	A.	BONNET	Botanique
Mme	S.	ROBIN	Physique
Mme	C.	DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M.	E.	GROUBERT	Physique
M.	H.	CHASTALLA	Biologie Physique Chimique

M.	G.	LAMATY	Chimie
M.	F.	PROUST	Géologie
Mlle	A.	BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M.	A.	BASSOMPIERRE	Physique
M.	R.	MARTY	Psychophysiologie
M.	M.	MAURIN	Chimie
M.	N.	ROBY	Mathématiques
Mme	N.	PARIS	Physiologie Végétale

Professeurs Associés :

M.	E.	AKUTOWICZ	Mathématiques
M.	A.	MICALI	Mathématiques
M.	C.	VAGO	Biologie Animale
M.	K.	KOHLER	Biochimie

Maîtres de Conférences :

M.	R.	GAUFRES	Chimie
M.	J.J.	SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)
M.	J.	PARIS	Zoologie
M.	P.	MOLINO	Mathématiques
M.	G.	BOUGNOT	Physique
M.	Y.	GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M.	F.	BOMBRE	Physique (C.S.U. P.)
M.	C.	PUISSEGUR	Biologie Animale (C.S.U. P.)
M.	P.	VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M.	L.	THALER	Géologie
M.	J.	LEGRAND	Physiologie Animale
M.	M.	ROUZEYRE	Physique
M.	P.	SABATIER	Mathématiques
M.	C.	CASTAING	Mathématiques (C.S.U. P.)

Chargés d'Enseignement :

M.	M.	LEFRANC	Mathématiques
M.	A.	STURER	Mathématiques
M.	C.	BENZAKEN	Mathématiques
Mlle	C.	BARBANCE	Mathématiques

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A MES PARENTS

A TOUS LES MIENS

AVANT - P R O P O S



Ce travail a été fait sous la direction de Monsieur le Professeur LINDENBERG à qui je tiens à exprimer ma gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessés de me prodiguer. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma très respectueuse et très profonde reconnaissance.

Il m'est aussi agréable d'adresser mes remerciements les plus vifs à Monsieur le Professeur SALVINIEN pour les facilités qu'il m'a accordées afin de terminer cette thèse et pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Mes remerciements vont également à Madame le Professeur COLSON - GUASTALLA et à Monsieur le Professeur KAHANE pour leur participation au jury.

Je remercie enfin Monsieur le Professeur WUPMSEF qui, malgré ses nombreuses charges, a accepté de parrainer mon travail de recherche,

G. L.

INTRODUCTION

En mettant en contact une matière cellulosique avec une solution aqueuse d'iode et d'iodure de potassium, on voit la teneur en halogène diminuer dans le milieu d'imprégnation d'une manière significative ; au bout d'un certain temps, généralement très court, nécessaire à l'établissement de l'équilibre de diffusion, une partie de l'iode s'est fixée sur la cellulose, qui, à cette occasion, a pris une teinte brunâtre. On dit qu'il y a eu *sorption* de l'iode par la cellulose, ce terme ayant été introduit pour décrire la fixation d'un soluté sur un solide quand le phénomène ne pouvait être aisément identifié à une adsorption ou à une absorption, ces deux processus intervenant à la fois.

Quantitativement, la diminution de la concentration observée sur le liquide externe conduit au calcul du coefficient de partage de l'iode entre les phases solide et liquide en contact. La valeur de ce coefficient, pour des conditions opératoires déterminées, dépend de la nature et de l'organisation structurale du solide cellulosique, de ses propriétés de gonflement et d'accessibilité notamment, relevant en dernière analyse du degré de cristallinité du polymère, c'est-à-dire de son degré d'ordre moléculaire.

Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que la sorption de l'iode, utilisée d'abord par *SCHWERTASSEK* en 1931 comme moyen d'étude du mercerisage des fibres de cellulose, le fut, quelques années plus tard et par le même auteur, dans le but de mesurer le degré de cristallinité des matières textiles cellulosiques, en partant du principe que les molécules d'iode ont la faculté de pénétrer dans les parties amorphes de la fibre, mais non dans les parties cristallines. Mais il est apparu depuis ⁽¹⁾ que la division de la matière cellulosique en deux fractions

(amorphe et cristalline) doit être remplacée par la notion d'ordre latéral suivant laquelle chaque point de la fibre se trouve dans un état intermédiaire entre l'amorphe et le cristallin et se comportera soit comme une substance amorphe, soit comme une substance cristalline, suivant la méthode de mesure utilisée.

Néanmoins, le test de sorption d'iode proposé par *SCHWERTASSEK* est encore employé de nos jours dans les recherches textiles, car il constitue une méthode simple et rapide pour déceler les changements intervenus dans l'organisation structurale des fibres à la suite des traitements qu'on leur fait subir. Si l'on excepte quelques retouches mineures, la technique utilisée demeure celle préconisée par l'auteur tchécoslovaque, selon un mode opératoire qui s'avère très empirique. Le test est pratiqué, en effet, dans des conditions standardisées de temps, de température et de concentration (en iode et en iodure de potassium), en milieu aqueux quasi-saturé en sulfate de sodium, ce sel précipitant les dérivés cellulosiques hydrosolubles (méthylcellulose), mais agissant aussi comme agent de relargage à l'égard de l'iode (ioduré) pour augmenter la quantité de métalloyde fixé par la cellulose à l'équilibre des échanges. Le choix même des conditions opératoires, comme celui d'une cellulose entièrement amorphe à laquelle on réfère l'échantillon à tester, a suscité de vives critiques qui ont jeté un certain discrédit sur la méthode en question, ce qui ne l'a pas empêchée, étant donné son caractère pratique, d'être toujours d'actualité.

Mais si la sorption d'iode, en tant que méthode de mesure du degré de cristallinité des fibres cellulosiques, a été souvent utilisée et a fait l'objet de nombreux travaux, peu d'auteurs, en revanche, ont traité de façon systématique l'analyse du phénomène de la sorption iodée par la cellulose, contrairement à ce qui a été le cas avec l'amidon. Si bien que, dans le cas de la cellulose, nous ne possédons que des renseignements très fragmentaires, insuffisants en général pour se faire une idée du mécanisme intervenant dans la sorption de l'iode, et qui, de surcroît, comportent des imprécisions, voire des contradictions, sur de nombreux points essentiels comme l'allure des isothermes, la forme sous laquelle l'iode est sorbé, le rôle de l'iodure de potassium, etc ...

Aussi avons-nous cru utile de procéder en premier lieu à l'étude systématique des paramètres (température, pH, composition du milieu, etc.) impliqués dans la sorption d'iode par la cellulose native de coton, variété α , sous forme de papier Whatman à chromatographie, en réservant la deuxième partie de ce travail à l'étude comparée des taux de sorption d'iode obtenus par l'emploi d'espèces cellulosiques de cristallinité différente.

NOTIONS DE BASE

I - GENERALITES SUR LA CELLULOSE

STRUCTURE -

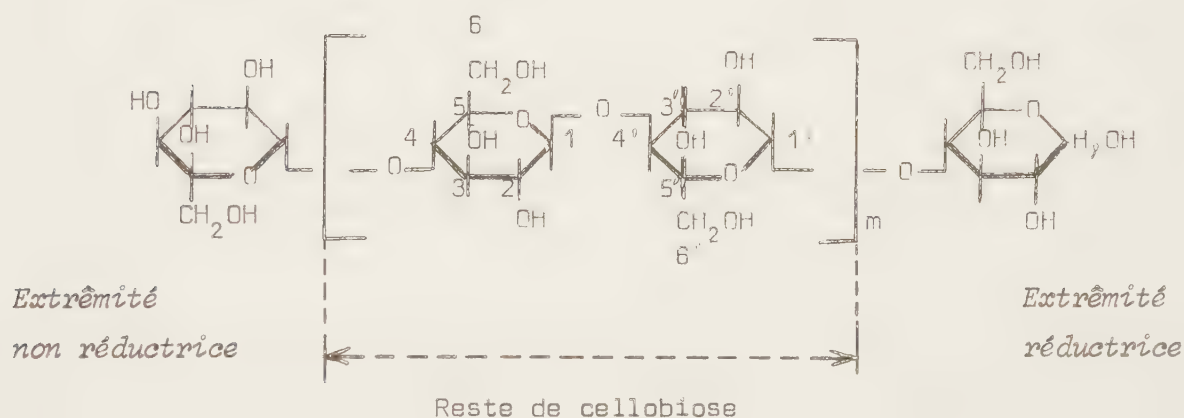
Malgré tout l'effort qui a été fait, la structure de la cellulose n'est pas aussi bien connue que celle de l'amylose. Cela est dû essentiellement à deux choses : le caractère insoluble de la cellulose qui rend l'étude expérimentale malaisée et la coexistence, dans la fibre cellulosique, de régions plus ou moins ordonnées, qui complique l'interprétation des diagrammes de diffraction de rayons X, la première particularité étant d'ailleurs la conséquence directe de la seconde.

Il faut dire que la structure intime de la cellulose, dans son organisation définitive, est rendue fort complexe par l'établissement de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires qui engendrent respectivement, à côté de la *structure primaire* expérimentalement bien définie, une *structure secondaire* et une *structure supramoléculaire* qui sont encore plus ou moins hypothétiques.

Les variétés cellulosiques mercerisées et régénérées ayant une structure quelque peu différente de celle de la cellulose native, les études de structure sont généralement effectuées sur la cellulose provenant du coton, et plus particulièrement des linters, constitués de cellulose quasiment pure.

- Structure primaire de la molécule de cellulose -

La cellulose native est une substance poreuse constituée de longues chaînes, non branchées, de cycles D-glucopyranosidiques réunis par une liaison anhydro-1,4 β et on représente généralement la molécule de cellulose, en employant la représentation plane de *HAWORTH*, par une formule linéaire dans laquelle deux motifs anhydro-glucose consécutifs ont subi l'un par rapport à l'autre une rotation de 180° autour de l'axe C_1C_4 de l'un d'eux.

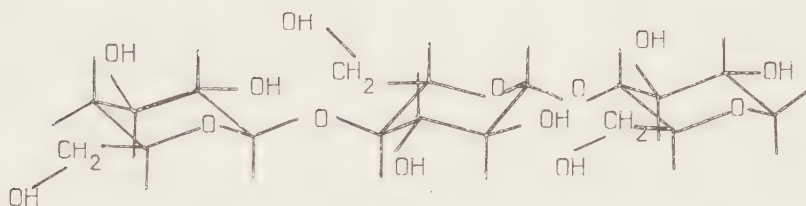


- Molécule de cellulose -

L'élément de répétition est donc constitué par un motif de cellobiose, disaccharide dont la longueur est de $10,3 \text{ \AA}$.

Cependant, pour respecter les angles de valence du carbone et de l'oxygène, le cycle glucopyranosidique doit admettre une conformation non plane. Divers travaux ont montré que, parmi les différentes conformations chaise et bateau que peut prendre un tel cycle, c'est la conformation chaise proposée par

HAWORTH pour la molécule de cellobiose qui apparaît la plus probable dans l'enchaînement polyanhydro-1,4 β -D-glucopyranosidique de la cellulose. Cette dernière possède alors la structure primaire suivante, dans laquelle tous les substituants



- Structure primaire de la molécule de cellulose -

sont en position équatoriale. Tous les motifs glucosidiques dans les longues chaînes sont identiques chimiquement, exceptés les deux extrêmes qui diffèrent des autres puisqu'ils possèdent quatre hydroxyles au lieu de trois. Ces deux motifs extrêmes diffèrent également entre eux, car alors que les quatre hydroxyles portés par l'un d'eux sont tous de nature alcoolique, la présence, à l'autre extrémité, d'un groupe hydroxyle hémiacétalique confère un caractère réducteur à la macromolécule cellulosique.

Dans un même échantillon le nombre des groupes anhydroglucoses liés par covalence (liaison glucosidique de nature acétalique) n'est pas invariable et la chaîne macromoléculaire peut être étendue en long indéfiniment. Très longue par rapport à son encombrement latéral, elle n'est cependant que très peu flexible, tous les atomes étant liés par covalence ; seules des rotations autour de la liaison glucosidique (pont oxygène extracyclique) sont relativement aisées. L'analyse aux rayons X a permis de mesurer la distance d'identité (période de fibre) dans

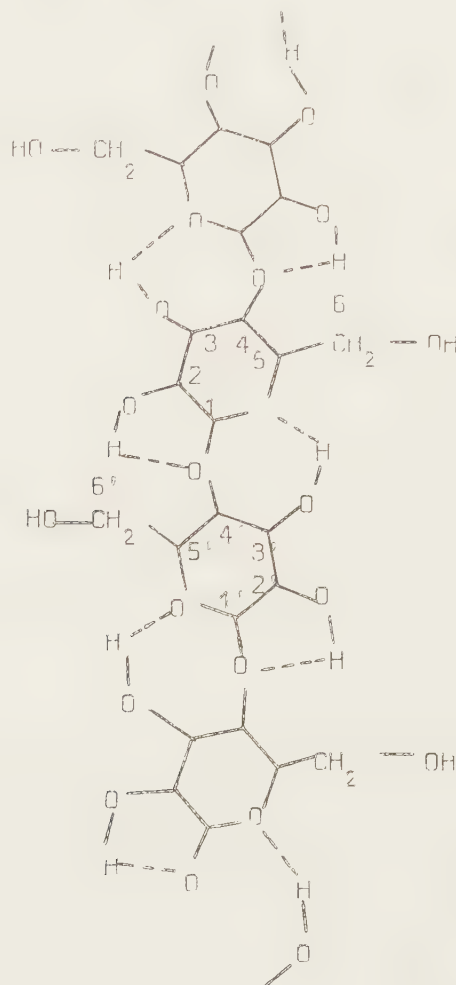
la molécule de cellulose. Cette distance ($10,3 \text{ \AA}$) est la même que celle d'un segment cellobiose, ce qui montre que les deux structures peuvent être utilement rapprochées.

Le poids moléculaire, obtenu par une même méthode, a été trouvé reproductible et caractéristique pour chaque type de cellulose. Pour la cellulose native, la détermination de la masse moléculaire par des techniques différentes, a donné des chiffres qui variaient entre 10^4 et 10^7 . Il semble, cependant, qu'on doit admettre comme plus vraisemblable une valeur moyenne de l'ordre de 500 000 ; l'analyse élémentaire de la cellulose donnant la formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, cela correspond à un degré de polymérisation (n) d'environ 3000. C'est à des chiffres de cet ordre de grandeur qu'on a abouti en dosant l'acide formique provenant de l'oxydation périodique des motifs anhydroglucoses extrêmes, en accord satisfaisant avec les résultats obtenus par application de certaines méthodes physiques à des dérivés cellulosiques hydrosolubles, la cellulose elle-même étant insoluble dans l'eau comme dans tout solvant simple.

- Structure secondaire de la molécule de cellulose -

Récemment, QUIVORON et NEEL (2) ont montré que, dans les molécules de polysaccharides, les fonctions acétal peuvent jouer un rôle important dans l'établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires avec certains groupes hydroxyles convenablement disposés. Il peut en résulter une distribution de contraintes suffisamment bien définies pour créer un ordonnancement régulier des molécules. Dans le cas de la cellulose native, les auteurs envisagent une interaction directrice due à une attraction entre le groupe alcool secondaire porté par le carbone C_2 et l'oxygène acétalique extracyclique O_1 qui préfère une conformation rectiligne approximativement plane, laquelle est définitivement stabilisée par une liaison hydrogène entre la fonction alcool secondaire porté par le carbone C_3' et l'hétéroatome intracyclique O_5 . La structure secondaire qui en découle (figure ci-après) est celle qui permet la meilleure interprétation de tous les faits expérimentaux observés. Les groupes alcool primaire ne participent pas à ces interactions intramoléculaires, mais interviennent dans l'établissement de liaisons

intermoléculaires qui assurent, par autoassociation des molécules, la cohésion de la cellulose I (native), définissant ainsi une structure supramoléculaire.



- Structure secondaire proposée par *QUIVORON* et *NEEL*
pour la cellulose native -

- *Structure supramoléculaire (dite structure fine) de la fibre de cellulose* -

Bien qu'apparemment de même constitution, des cotons de diverses provenances peuvent avoir des propriétés mécaniques, physiques ou chimiques différentes ; c'est qu'ils ne possèdent pas la même structure supramoléculaire. Cette dernière provient de l'arrangement des molécules pour constituer des motifs structuraux submicroscopiques et de la disposition de ces motifs dans les fibres.

En effet, nombre de difficultés rencontrées en chimie de la cellulose sont dues au fait que des forces intermoléculaires s'établissent entre les chaînes cellulosiques, et peuvent produire, suivant les circonstances, des textures supramoléculaires ou des types d'arrangement fort différents, se répercutant sur la plupart des propriétés de l'espèce de cellulose obtenue. Une fois produit, un arrangement particulier demeure plutôt stable ; ce qui fait que des échantillons chimiquement similaires de cellulose peuvent exhiber des propriétés fort différentes.

Historiquement, la première étape vers la reconnaissance de la texture ou de la structure supramoléculaire de la cellulose fut la découverte par H. AMBRONN, en 1911, de la forte biréfringence obtenue par observation des fibres au microscope polarisant, donnant la preuve de l'anisotropie optique de la cellulose, privilège d'une substance cristalline. Cette déduction fut confirmée deux ans plus tard simultanément par plusieurs auteurs, par l'obtention, avec la cellulose, de diagrammes de diffraction de rayons X bien définis. Ces résultats indiquaient l'existence de domaines où les molécules en chaînes étaient ordonnées en trois dimensions, dans un degré de perfection approchant celui de l'état cristallin observé avec des cristaux de composés de petit poids moléculaire. Un peu plus tard, on s'est rendu compte cependant que la cristallinité ne provient pas d'un simple cristal, mais d'un agrégat polycristallin consistant en de petites régions cristallines, appelées cristallites, qui sont le fait d'une fraction seulement de la fibre naturelle, ces cristallites étant séparés par des régions "amorphes" qui constituent l'autre fraction de la fibre.

Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent, en effet, à la fois une image régulière caractéristique d'une matière cristalline et un halo diffus caractéristique d'une matière non cristalline. On a admis alors que dans les régions cristallines, dont la densité est plus élevée, les molécules sont arrangées dans un ordre régulier, tandis que les régions non cristallines sont assimilées à des régions désordonnées, paracristallines ou amorphes. Bien qu'il n'y ait eu aucune preuve d'un arrangement complètement irrégulier et qu'il puisse y avoir quelque degré d'ordre dans les régions non cristallines, la fibre de cellulose a été très tôt considérée comme constituée de régions cristallines enchâssées dans une "matrice" amorphe. On rejoignait alors la théorie micellaire émise en 1858 par le botaniste *VON NAEGLI* selon laquelle toutes les substances organiques d'origine biologique étaient constituées de micelles -agrégats cristallisés de molécules- noyées dans un liant amorphe, mal défini. Cette hypothèse appliquée à la cellulose, hardie à l'époque, paraissait dès lors se justifier, les cristallites étant assimilés aux micelles.

Mais cet aspect discontinu des fibres cellulosiques s'avéra erroné dès qu'il apparut que les régions cristallines, d'ordre variable, se trouvaient dispersées au sein des aires amorphes sans qu'il y ait changement abrupt d'une forme à l'autre. Cette image introduisit la notion statistique de distribution d'ordre latéral : il devenait probable que l'ordre moléculaire diminuait progressivement des cristallites vers les régions moins ordonnées. Une même chaîne moléculaire de cellulose peut ainsi traverser plusieurs régions cristallines et plusieurs régions non cristallines, ce qui explique que les cristallites sont beaucoup plus petits que les molécules. En effet, le diagramme de diffraction n'est pas très net et l'interprétation qui prévalut est que la substance contient seulement des petits cristallites (environ $5 \cdot 10^{-2} \mu$ de long pour $5 \cdot 10^{-3} \mu$ de large), alors qu'une molécule de cellulose native a une longueur de 1 à 2 μ , et quelquefois davantage. Une autre interprétation pourrait être que les cristaux sont longs mais imparfaits. Cette dernière hypothèse implique la structure continue des fibres de cellulose : chacune d'elles serait un cristal, mais avec des imperfections dans l'arrangement moléculaire (*NEALE, PIERCE et SPONSLER, 1933*).

On trouva finalement un compromis entre la structure micellaire discontinue et la structure continue de la fibre avec la notion de micelle frangée : agrégat de chaînes moléculaires ordonnées, constituant des cristallites (micelles) aux extrémités desquels les chaînes s'écartent et suivent des chemins déviés vers d'autres régions cristallines, traversant ainsi plusieurs régions cristallines et plusieurs zones amorphes, mais pouvant donner, à l'intérieur même de ces dernières, quelque arrangement régulier si certaines molécules sont amenées en position favorable.

Aux micelles frangées on préféra ensuite les fibrilles frangées ; les microfibrilles, cristallines, sont arrangées en hélice le long de la fibre, cependant que des molécules vont de l'une à l'autre, formant ainsi, sans discontinuité, des franges incomplètement ordonnées (figure ci-dessous).



- Fibrille frangée -

Après que *MARCHESSAULT* et coll. ⁽³⁾ aient observé que les parties cristallines de la cellulose ont la forme de bâtonnets rigides, *MANLEY* a, plus récemment ⁽⁴⁾, par des observations au microscope électronique, proposé une autre organisation de la fibre de cellulose native (figure) ; il a pu reconnaître des filaments (microfibrilles) de 35 Å de diamètre, qui seraient les éléments structuraux de base de toute cellulose native. Ces filaments seraient formés par l'enroulement en hélice d'une sorte de "ruban" très aplati, lequel est constitué par les macromolécules qui y sont plissées de façon telle qu'elles peuvent, tout en restant parallèles à l'axe de la fibre, constituer des rubans plats.



- Modèle de Manley -

(a) - Plissement des chaînes dans le ruban

(b) + Enroulement en hélice du ruban

De nombreuses théories proposant divers modèles ont donc été élaborées en considérant les faits connus ; elles ont évidemment évolué avec les moyens d'investigation et l'apport du microscope électronique, qui a permis pour la première fois l'observation directe de la structure fine, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles possibilités, devrait s'avérer prépondérant en la matière.

Au fur et à mesure qu'évoluait l'image qu'on se faisait de la fibre de cellulose, il devenait de plus en plus évident que les domaines hautement ordonnés peuvent établir des liaisons réticulées entre les régions moins ordonnées, capables de prévenir un glissement lors de l'application d'une force mécanique. Les régions d'ordre inférieur, d'autre part, dans lesquelles les molécules peuvent se plier, apparurent comme étant responsables de certains phénomènes (tel le gonflement dans les liquides), de la réactivité chimique et de la déformation continue sous l'influence d'une force de contrainte soutenue.

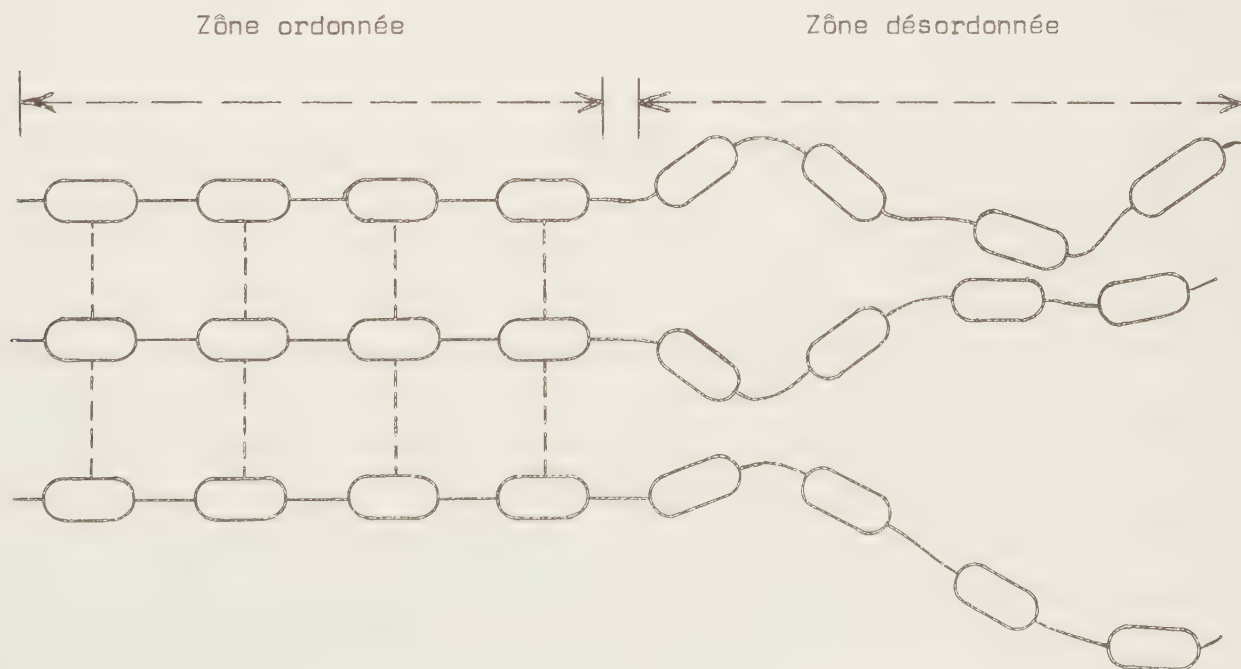
La solidité des groupements des fibres de cellulose n'est pas due uniquement à des effets mécaniques (feutrage et frottement des fibres et des fibrilles, par exemple), mais aussi à des forces intermoléculaires, du type liaison hydrogène, qui produisent le type d'arrangement supramoléculaire présent dans la fibre. En effet, les hydrogènes des hydroxyles répartis le long d'une chaîne peuvent s'unir aux atomes d'oxygène portés par une chaîne voisine.

La présence de liaisons hydrogène fut observée pour la première fois par *ELLIS* et *BATH* ⁽⁵⁾, qui, à la suite de mesures spectroscopiques, établirent

que la plupart des groupes hydroxyles de la cellulose doivent former des liaisons par pont-hydrogène.

Quelque temps après, *NIKITIN* ⁽⁶⁾ put mettre en évidence, sur de la cellulose progressivement nitrée, la disparition progressive des pont-hydrogène des groupements hydroxyles non substitués au fur et à mesure qu'augmentait le degré de nitration, ce qui peut s'expliquer par l'écartement accru entre les chaînes de cellulose.

Cependant, ce n'est que beaucoup plus tard qu'on a pu démontrer de façon non ambiguë que les hydroxyles de la cellulose forment à la fois des liaisons intra- et intermoléculaires, ces dernières assurant la liaison latérale entre les molécules ⁽⁷⁾. Il a été vu que, si l'on admet la structure secondaire de la molécule de cellulose proposée par *QUIVORON* et *NEEL*, seules fonctions alcool primaire interviendront dans l'établissement des pont-hydrogène intermoléculaires. On peut alors donner de l'arrangement des molécules de cellulose l'image schématique représentée ci-dessous.



- Vue schématique de l'arrangement des chaînes moléculaires -

Cette affinité pour donner des liaisons hydrogène intermoléculaires, ainsi que la rigidité suffisamment grande des chaînes, explique l'aptitude des molécules cellulosiques à s'organiser en fibrilles dans lesquelles elles sont disposées parallèlement à l'axe longitudinal et, le plus souvent, organisées comme les constituants des cristaux.

Dans le cas du coton, on aperçoit, au microscope électronique, un grand nombre de ces microfibrilles, très peu épaisses ($0,02 \mu$ de diamètre), composées de plusieurs macromolécules linéaires (dont le diamètre est de 6 à 7 Å) et qui s'associent à leur tour pour former de longues fibres macroscopiques beaucoup plus épaisses (diamètre de $0,01$ à $0,04$ mm).

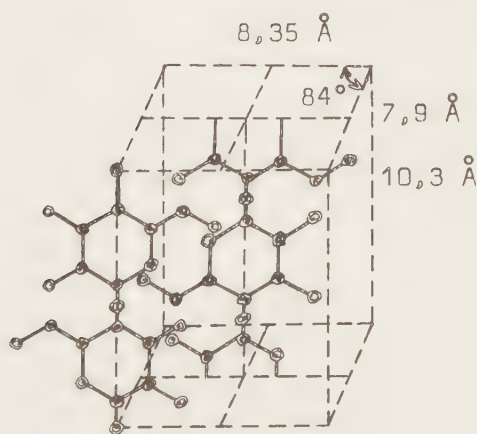
Les liaisons par pont-hydrogène semblent jouer un rôle particulier en ce sens qu'elles n'assurent pas seulement la cohésion des molécules dans les fibrilles et les fibres, mais aussi celle de ces dernières en faisceaux. Ce sont elles également qui, en stabilisant les cristallites, empêchent la dispersion des molécules individuelles lors du gonflement (limité) par les liquides, ce qui provoquerait la solubilisation de l'échantillon cellulosique ; ainsi s'explique notamment l'insolubilité aqueuse qui peut paraître surprenante si on considère que chaque chaînon de la molécule est un trialcool.

La cohésion transversale des fibres, déjà assurée par les liaisons hydrogène qui demandent pour se rompre une énergie de 5 à 10 kcal., est encore accrue par des forces secondaires d'attraction entre les chaînes, du type VAN der WAALS, plus faibles, mais s'exerçant sur toute la longueur ; elle est donc élevée, mais se trouve nettement atténuée lorsque les hydroxyles sont bloqués par des réactifs qui pénètrent dans les fibres. La cohésion longitudinale des fibres est assurée par des liens de covalence de grande énergie (plus de 50 kcal.).

Les molécules de cellulose ainsi constituées en fibrilles et en fibres dans ce type de structure satisfont aux trois conditions essentielles de formation de la fibre, à savoir :

- molécules à longue chaîne,
- arrangement plus ou moins parallèle des molécules,
- forces latérales pour maintenir les molécules ensemble et donner de la cohésion à la structure.

La majeure partie de la cellulose native (2/3 environ) montre un arrangement cristallin. La structure cristalline de la cellulose native est connue comme cellulose I et possède, quelle que soit son origine, une maille monoclinique dont les dimensions sont données dans les figures représentées ci-dessous ; une forme simplifiée de l'arrangement des atomes à l'intérieur de la maille est également suggérée. Ce modèle a été proposé dès 1928 par MEYER et MARK ⁽⁸⁾ ; il fut obtenu en faisant des rapprochements entre les résultats des mesures effectuées sur les diagrammes de diffraction de rayons X et les dimensions calculées d'après les structures du glucose et du cellobiose ; cette structure cristalline, avec antiparallélisme des chaînes moléculaires, est encore largement acceptée aujourd'hui.



(b)



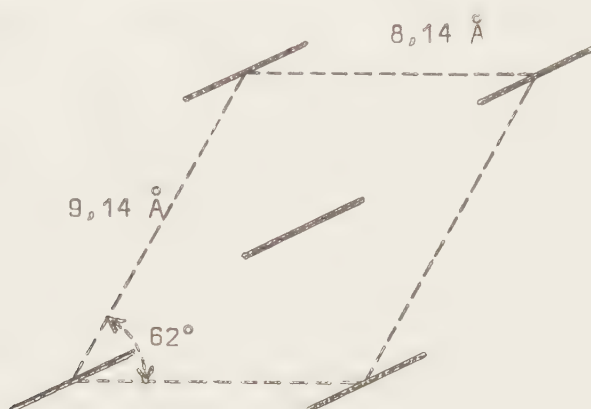
(a)

- Maille cristalline de la cellulose native -

(a) - Plan de base

(b) - Arrangement des atomes à l'intérieur de la maille
proposé par MEYER et MARK

Quand les fibres sont mercerisées, par traitement avec une soude caustique forte, une deuxième image de diffraction de rayons X se superpose à la précédente, la remplaçant quand la mercerisation devient complète. Cette nouvelle image correspond à une structure différente, appelée cellulose II, qui est aussi la structure de la cellulose régénérée. A noter qu'il a été récemment montré que la conformation des chaînes diffère peu dans les réseaux cristallins des celluloses I et II (⁹). La figure ci-dessous représente le plan de base de la maille cristalline de la cellulose II, dont l'étude a été faite par *ANDRESS* (¹⁰).



- Plan de base de la maille cristalline
de la cellulose mercerisée ou régénérée -

Dans les fibres de cellulose régénérée, le degré de polymérisation est de l'ordre de 500 (contre 3000 environ pour la cellulose native de coton) ; la proportion de matière cristalline est également plus faible (environ 1/3 dans les celluloses régénérées contre 1/2 dans les celluloses mercerisées et 2/3 dans les fibres natives).

Signalons enfin que deux autres variétés cristallines ont été reconnues : la cellulose III est formée par action de la cellulose (native ou régénérée) avec l'ammoniaque ou l'éthylamine, et la cellulose IV obtenue par certains traitements à haute température.

CRISTALLINITE ET ACCESSIBILITE DES FIBRES DE CELLULOSE -

On a vu que les domaines cristallins et amorphes ne forment qu'une seule phase plus ou moins ordonnée en réseau cristallin de place en place car il n'y a pas de discontinuité entre eux, mais seulement une différence de régularité dans l'ordonnement. Il s'ensuit que le concept de cristallinité, dans le cas d'une fibre de cellulose, doit être utilisé avec prudence.

Pour *KARGIN* et *MARK* ⁽¹¹⁾, par exemple, il n'est pas logique de considérer la cellulose comme un agrégat de deux phases (cristalline et amorphe), mais il serait plus approprié de la considérer comme composée uniquement de matière amorphe qui peut exister dans un degré d'organisation plus ou moins élevé ; plus récemment, *ANT-WUORINEN* et *VISAPÄÄ* ⁽¹²⁾ suggérèrent de remplacer le concept de cristallinité par celui d'"état d'ordonnement" en ce qui concerne la cellulose. On rejoint alors la notion d'ordre latéral d'*HOWSMON* ⁽¹⁾ de laquelle il découle que la différenciation entre état amorphe et état cristallin est sous la dépendance étroite de la méthode utilisée ; cela nous amène alors à introduire une nouvelle notion : celle de *l'accessibilité*.

En effet, puisqu'il est accepté que les régions amorphes de la cellulose possèdent des degrés d'ordre différents, il s'ensuit que les résultats obtenus avec les méthodes chimiques de mesure du degré de cristallinité varieront avec la dimension des molécules pénétrantes et la nature chimique du milieu dans lequel la réaction se produit. Pour cette raison, il a été jugé préférable de diviser la matière cellulosique en régions accessibles et en régions non accessibles à un réactif donné plutôt que de la partager, selon l'ancienne terminologie, en zones amorphes et en zones cristallines. D'autant plus que, dans certains cas, les surfaces cristallines, comme les aires désordonnées, sont accessibles à certains réactifs chimiques et ainsi l'accessibilité totale peut varier avec la taille et la forme des cristallites, même à cristallinité constante.

La relation suivante montre bien la différenciation qu'il y a lieu de faire entre la fraction accessible et la fraction amorphe (ou non-cristalline) d'une fibre de cellulose :

$$A = bC + (100 - C)$$

A étant le pourcentage d'accessibilité, C le pourcentage de cristallinité et b est la fraction des cristallites accessible au réactif (¹³). Ainsi pour déterminer le pourcentage de matière cristalline à partir d'un pourcentage d'accessibilité, il nous faudrait connaître la forme et la dimension des molécules dans les domaines cristallins, ce qui ne peut être fait avec un degré de précision suffisant avec ce que nous savons sur la cellulose. Si toutefois la cristallinité et l'accessibilité sont déterminées séparément, alors l'équation ci-dessus peut être utilisée pour calculer la fraction cristalline accessible. On peut penser que cette fraction est à associer avec les surfaces des cristallites et peut s'avérer utile pour déterminer les différences de taille des cristallites dans les échantillons cellulosiques soumis à l'étude.

D'autre part, la cellulose amorphe consistant en un spectre continu de régions de degré de désordre variable, les espaces entre les chaînes polymériques vont être plus larges dans certains endroits que dans d'autres ; si bien que la fraction amorphe elle-même ne serait pas nécessairement accessible au même degré sur tout son parcours à une espèce moléculaire pénétrante. Il serait donc préférable de considérer, en accord avec la notion d'ordre latéral, non pas deux, mais trois fractions constitutives de la fibre : cristalline, amorphe et mésomorphe ; c'est cette dernière fraction qui, intermédiaire entre l'état amorphe et l'état cristallin, fait que les valeurs obtenues pour la cristallinité varient suivant le test utilisé pour leur mesure.

METHODES D'ETUDE DE LA STRUCTURE DES FIBRES CELLULOSIQUES

Dans une étude de la cellulose de coton, WARD (¹⁴) a été amené à discuter le concept de cristallinité de la fibre cellulosique en se basant sur la connaissance des quatre paramètres suivants :

- nature et dimensions de la maille cristalline,
- dimensions et forme des cristallites,
- pourcentage de matière cristalline (degré de cristallinité proprement dit),
- orientation des cristallites par rapport à l'axe des fibres.

Alors que par les méthodes physiques d'étude de la structure de la fibre cellulosique on peut avoir des renseignements sur chacun des quatre paramètres, les méthodes chimiques, elles, sont surtout limitées à la connaissance du degré de cristallinité. Les premières sont basées sur le principe que la cellulose est ordonnée différemment dans les régions cristallines que dans les régions amorphes et donc la cellulose cristalline aura des propriétés physiques différentes. Les méthodes chimiques sont de deux sortes :

a) celles qui portent sur l'étude cinétique d'une réaction chimique, laquelle se fait rapidement au début, et plus lentement par la suite ; l'hypothèse faite ici est que la vitesse initiale élevée situe la réaction dans les régions amorphes tandis que la vitesse faible correspond à l'attaque des cristallites ; une extrapolation convenable de la vitesse réduite donne la mesure de la quantité de matière amorphe initialement présente (exemple typique : hydrolyse acide) ;

b) celles où la réaction qui s'effectue se fait avec un taux limité au nombre total des hydroxyles présents ; il est présumé ici que le réactif est inapte à pénétrer dans les régions ordonnées et le taux de la réaction est une mesure des régions accessibles (exemple typique : réaction d'échange isotopique par l'eau lourde).

Les résultats obtenus selon les méthodes physiques ou chimiques pour la valeur du degré de cristallinité sont peu concordants en valeur absolue. Cela n'est pas surprenant car chacune de ces méthodes est somme toute basée sur une différenciation entre ce qui est amorphe et ce qui est cristallin quelque peu arbitraire et qui lui est particulière. Cependant, si aucune des méthodes proposées à ce jour ne fournit une mesure absolue pour définir une structure cellulosique, toutes concordent dans le classement des échantillons examinés suivant le même ordre de cristallinité, montrent une tendance bien définie à classer les échantillons de coton parmi les plus cristallins (les moins accessibles). Un haut degré de cristallinité est en général associé avec une forte diffraction des rayons X, une extensibilité diminuée, une sorption aqueuse peu élevée et une densité accrue.

Les méthodes physiques d'étude de la structure des fibres de cellulose sont susceptibles de fournir des renseignements sur les quatre paramètres définis par *WARD*. Basées sur l'examen de la matière elle-même, elles n'introduisent aucune modification, ni physique, ni chimique, de l'échantillon. On peut citer la diffraction de rayons X, les mesures de la densité et de l'anisotropie optique et les examens au microscope électronique et en lumière infra-rouge.

Les méthodes chimiques, elles, sont surtout axées sur la détermination du pourcentage de matière cristalline ou degré de cristallinité obtenu le plus souvent par la mesure de la fraction de l'échantillon accessible à certains réactifs sous des conditions bien spécifiées. Le reproche commun qui peut leur être fait est qu'elles s'accompagnent généralement d'un phénomène de gonflement susceptible de modifier la cristallinité originelle. Elles produisent une modification de la matière qui peut être :

a) "Physique" , c'est-à-dire impliquer le maintien de l'intégrité chimique des molécules cellulosiques ; c'est le cas de la sorption d'eau, la sorption d'iode, l'échange isotopique par l'eau lourde.

b) "Chimique", c'est-à-dire comporter la modification de la molécule de cellulose, soit en une molécule plus courte, (hydrolyse acide), soit en

une molécule contenant des fonctions chimiques différentes (estérification par l'acide formique, attaque par les oxydants). En fait, ces deux types de transformation chimique de la molécule se produisent simultanément ; en effet, l'introduction de fonctions chimiques nouvelles dans le cycle anhydro-glucose s'accompagne d'un certain raccourcissement de la chaîne moléculaire et d'autre part, on peut considérer l'hydrolyse acide de la cellulose comme une réaction pseudo-réductrice ; mais, en tout état de cause, il ne s'agit là que de réactions secondaires.

L'étude détaillée de la plupart de ces méthodes se trouve décrite dans des ouvrages spécialisés ; nous n'en ferons donc pas état ici, d'autant plus que cela nous entraînerait hors du cadre du présent travail. Cependant, parmi les méthodes chimiques de mesure de l'accessibilité d'une cellulose, une mention spéciale doit être accordée à celle utilisant l'eau lourde comme agent de deutération de la cellulose. Dans ce cas, l'accessibilité peut être définie par le nombre des hydrogènes hydroxyliques échangés par rapport au nombre total présent dans la cellulose. *CHAMPETIER* et *VIALARD* (¹⁵) étudièrent la réaction entre la cellulose et l'oxyde de deutérium D_2O liquide en mesurant la densité de l'eau lourde à diverses températures pendant la deutération et obtinrent ainsi une valeur de la quantité d'eau libérée. Ils rapportèrent que le papier filtre et les linters de cellulose étaient complètement accessibles à D_2O et que la réaction d'échange était achevée en 36 heures à $30^{\circ}C$.

FRILETTE, *HANLE* et *MARK* (¹³) cependant, utilisant une technique similaire, obtinrent des résultats tout à fait différents. Ils trouvèrent que la réaction était initialement rapide, mais qu'après quatre heures, elle devenait si lente qu'un état d'équilibre apparent était obtenu. Ils suggérèrent alors que la fraction d'échantillon qui n'avait pas réagi après quatre heures de contact était constituée de matière cristalline, ce qui fut confirmé par la suite par *MANN* et *MARRINAN* (¹⁶)(¹⁷).

Plus récemment, *MORRISON* (¹⁸) trouva que l'accessibilité de la cellulose de coton à la vapeur d'eau lourde est exactement la même que celle calculée

par *VALENTINE* (¹⁹) pour la fraction amorphe à l'aide de corrélations entre les mesures infra-rouge des celluloses deutériées et les isothermes de sorption de vapeur d'eau.

En effet, la technique d'échange isotopique de deutérium (par D₂O liquide ou en vapeur) s'est considérablement améliorée lorsqu'elle a été utilisée en conjonction avec la spectroscopie infra-rouge par *MANN* et *MARPINAN* en 1956 (¹⁶). Elle permet alors de mesurer avec un degré de précision élevé, à la fois la cristallinité et l'accessibilité de différentes celluloses. La forme de la bande d'absorption due aux hydroxyles des régions cristallines est différente de celle due à ceux des zones amorphes (¹⁷). Il en résulte que, si on utilise de la vapeur d'eau lourde, on peut arrêter la réaction quand tous les groupes OH des régions amorphes ont réagi ; au fur et à mesure de la réaction la bande due aux groupes OH qui s'étale entre 3000 et 3600 Å diminue d'intensité alors que se développe une bande centrée à 2500 Å, imputable aux groupes OD formés. Ainsi, tandis que dans les essais antérieurs (¹⁵⁻¹³), utilisant la technique de deutération pour mesurer l'accessibilité d'une cellulose, on suivait la réaction par des mesures de vitesse, il est devenu possible, en employant pour cela le spectre I.R., de déterminer l'instant où tous les groupes OH des régions amorphes ont été deutériés et donc une mesure précise de la cristallinité peut être faite.

Il y a lieu également de noter qu'avec l'eau lourde liquide, *JEFFRIES* (²⁰) trouve que, dans la cellulose bactérienne, les régions cristallines sont peu deutériées en raison du pouvoir de sorption très faible de ces régions pour l'eau lourde. Mais les acétates de cellulose et l'éthyl-cellulose sont promptement et complètement deutériés, cette complète échangeabilité n'étant pas affectée par la cristallisation ou l'orientation des films d'acétate. La technique de la deutération serait donc inopérante dans l'étude de la structure cristalline et de l'accessibilité de ces dérivés cellulosiques.

Signalons enfin les résultats récemment obtenus avec la cellulose amorphe. Celle-ci peut être préparée par une mouture sévère de la cellulose native dans un broyeur à boulets, dit moulin colloïdal. La diffraction des rayons X de la poudre résultante indique qu'elle est dans un état complètement amorphe. La cellu-

lose amorphe peut encore être obtenue par désacétylation de l'acétate de cellulose, en absence d'eau.

Or, l'accessibilité de la cellulose amorphe, exposée à la vapeur d'eau d'une humidité relative de 50 %, mesurée par les méthodes d'échange d'hydrogène a été trouvée de 89 pour 100, résultat confirmé par l'emploi de l'eau tritiée (21). Le fait de trouver une accessibilité seulement de 89 % (et non de 100 %) est regardé par les auteurs comme démontrant l'absence d'une corrélation quantitative entre la cristallinité aux rayons X et l'accessibilité par échange d'hydrogène.

Aussi, le titre de ce travail, bien que conçu à l'origine en vue de la vérification de la méthode de mesure (de SCHWERTASSEK) de la cristallinité de la cellulose, ne comporte pas d'autre spécification que celle se rapportant aux paramètres de la sorption de l'iode par différentes celluloses en tant que phénomène d'échange intéressant en général la physicochimie macromoléculaire et les solutions aqueuses iodo-iodurées.

II - GENERALITES SUR L'ADSORPTION DES CORPS EN SOLUTION PAR LES SOLIDES

ADSORPTION ET ABSORPTION -

Quand on met en contact une solution avec un corps solide (insoluble), presque toujours la concentration d'un des constituants de la solution est plus grande à la surface de séparation des deux phases (interface) qu'à l'intérieur de la masse liquide ; on observe donc, dans la solution, une diminution de la concentration du constituant adsorbé. Cette tendance à l'accumulation interfaciale est appelée adsorption. Elle est due aux forces d'attraction non équilibrées existant à la surface du solide qui, en conséquence, tend à fixer des particules de l'environnement extérieur. Les particules fixées, localisées sur certains points précis de la surface appelés sites, peuvent être des atomes, des molécules, des ions ou même quelquefois des radicaux ou des agrégats plus ou moins complexes, et cons-

tituent l'adsorbat, le solide étant l'adsorbent. En plus de l'adsorption, il peut se produire, si la nature du solide le permet, une diffusion de la solution à l'intérieur de celui-ci ; il s'agit alors d'une absorption qui, au contraire d'une adsorption, se fait habituellement selon un processus lent et endothermique.

Les dimensions des particules qui forment la solution sont très importantes dans l'adsorption par les solides. Si l'un des constituants de la solution possède une molécule volumineuse, son accès lui est interdit dans les régions du solide qui ne présentent pas une structure suffisamment ouverte, ainsi que dans les capillaires (ou les pores) de faible diamètre. Le solide agit donc à la façon d'un tamis envers les composants de la solution. Un constituant à molécule volumineuse voit en conséquence sa concentration augmenter dans la solution extérieure ; il s'ensuit, si ce constituant est aisément adsorbable, qu'absorption et adsorption agissent en sens inverse sur sa teneur dans le milieu d'imprégnation. Si l'on se fie à la variation de concentration enregistrée, on pourrait croire que le corps étudié (souvent appelé traceur) est, dans ce cas, peu ou pas adsorbable, alors qu'en réalité sa concentration augmentant dans le milieu d'imprégnation, il en va de même pour son adsorption. Ainsi, pour un adsorbat volumineux, l'absorption, loin de s'opposer à l'adsorption, la favorise au contraire tout en la dissimulant plus ou moins. Cet effet bénéfique du premier processus sur le second est beaucoup plus net, et plus important encore quand l'adsorbat a des dimensions moléculaires qui lui permettent de pénétrer dans l'intimité du solide. Il trouve sur la "surface interne" qui lui est ainsi accessible, de nouveaux sites pour se fixer et son adsorption est considérablement accrue. Généralement, quand une adsorption se complique d'une absorption, on donne le nom de sorption au phénomène global. Outre un processus d'adsorption sur sa surface interne, l'absorption de corps en solution par un solide peut entraîner un gonflement appréciable de ce dernier ou conduire à la formation d'une véritable solution solide.

Le processus d'adsorption s'arrête le plus souvent quand la surface du solide est saturée par une couche unique de molécules (adsorption uni- ou monomoléculaire). L'adsorption multimoléculaire, souvent observée dans l'adsorption des gaz par les solides qui peut donner lieu à la superposition d'un nombre considérable de couches de molécules adsorbées, ne se rencontre que rarement dans l'adsorp-

tion des corps en solution ; encore convient-il de signaler que dans les cas où elle a été constatée (²²⁻²³), le nombre d'assises moléculaires constituant la couche adsorbée était toujours très petit, quelquefois d'ailleurs égal à deux seulement.

ADSORPTION PHYSIQUE ET CHIMISORPTION ~

L'adsorption s'opère à la faveur d'une diminution de l'énergie libre de surface ($\Delta G < 0$). La variation d'enthalpie (ΔS) est aussi négative par suite de la perte, par les particules adsorbées, de certains degrés de liberté. L'emploi de l'équation $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ montre donc que l'enthalpie est tenue à décroître également ($\Delta H < 0$) ; c'est dire que l'adsorption est toujours exothermique. Pour cette raison, l'adsorption à pression ou concentration constante, doit diminuer continuellement avec l'augmentation de la température. Cette conséquence thermodynamique, bien que généralement confirmée, peut être obscurcie quand une adsorption activée, de caractère chimique, se superpose à une adsorption de nature physique.

Il y a lieu en effet de considérer deux types d'adsorption. L'*adsorption physique* se produit quand les forces d'adhésion entre adsorbat et adsorbant sont relativement faibles (forces d'attraction physique du type VAN DER WAALS), ce qui se traduit par une faible chaleur d'adsorption (inférieure à 5 kcal/mole). Elle est rapide et réversible, et ne nécessite pas une température élevée pour se produire. Au contraire, si on élève suffisamment la température, il peut arriver que le caractère physique du phénomène disparaisse, et qu'une adsorption de nature chimique puisse avoir lieu.

Dans l'*adsorption chimique*, encore appelée chimisorption ou adsorption activée, l'adsorbat est retenu sur la surface par de véritables liaisons chimiques. La chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur de la chaleur libérée dans les réactions chimiques : toujours supérieure à 10 kcal/mole, elle peut dépasser 100 kcal/mole dans certains cas. La chimisorption se rencontre surtout dans l'adsorption des gaz à haute température par des solides à point de fusion élevé, mais un corps en solution peut également former une liaison chimique (ionique ou covalente) avec une substance solide ; ainsi, par exemple, une substance acide dissoute

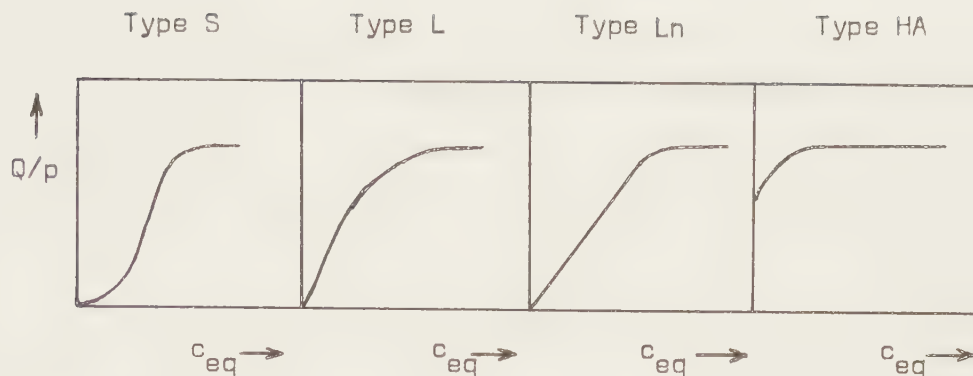
dans l'eau est chimisorbée par un oxyde basique. Le plus souvent, cependant, l'adsorption de corps en solution sera de nature physique, car les mesures ne peuvent être faites à des températures pour lesquelles une importante adsorption chimique interviendrait. En effet, la chimisorption, étant comparable à une réaction chimique, peut nécessiter une appréciable énergie d'activation ; elle ne se fera donc à une vitesse raisonnable qu'au-dessus d'une certaine température, souvent très élevée. Les essais de sorption de corps en solution se font, sauf rares exceptions, à températures comprises entre 0 et 50°C ; si bien que dans un système susceptible de donner lieu à une adsorption à la fois physique et chimique, cette dernière aura généralement à la température de l'expérience une vitesse nulle, ou tellement faible qu'elle passera inaperçue, et que seule entrera en considération l'adsorption de nature physique. Cependant, dans un adsorbant poreux ou possédant de fins capillaires, l'adsorption, tout en étant de nature physique, peut ne pas atteindre rapidement un état d'équilibre, si la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur du matériau est extrêmement lente. D'autres critères permettent encore de différencier une adsorption chimique d'une adsorption physique. La chimisorption est rarement réversible et modifie généralement la nature chimique de l'adsorbat. Elle possède une certaine spécificité et se limite toujours à la formation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat ; il est donc probable que toute couche moléculaire supplémentaire adsorbée fasse intervenir des liens de nature physique.

La grandeur de l'effet thermique est la propriété la plus significative d'une adsorption. La quantité de chaleur dégagée diminue généralement quand la quantité de substance adsorbée augmente. D'après certains auteurs, cela doit être attribué à l'hétérogénéité de la surface ; les sites d'adsorption n'auraient pas la même affinité, et l'adsorption a lieu d'abord sur les sites les plus favorables. D'autres auteurs ont donné de ce fait une explication différente ; la surface serait uniforme, mais la chaleur dégagée diminuerait au fur et à mesure que progresse l'adsorption par suite de l'augmentation de l'intensité des forces de répulsion entre les particules adsorbées.

ISOTHERMES D'ADSORPTION -

On a coutume d'étudier le phénomène d'adsorption par le truchement de courbes isothermes qui traduisent la variation, à température constante, de la quantité de substance adsorbée (par unité de poids) en fonction de la concentration d'équilibre. Le plus souvent l'étude est limitée au cas des solutions binaires dans lesquelles le constituant 1, appelé conventionnellement solvant, contient de petites quantités du corps dissous (soluté), d'indice 2. D'ordinaire, on enregistre une baisse de concentration en soluté dans le liquide extérieur quand l'équilibre d'adsorption est atteint (dans le cas contraire, on parlerait d'adsorption négative du soluté, ou d'adsorption positive du solvant), et on raisonne, à tort, comme si le soluté seul était susceptible de s'adsorber. Puisqu'on fait abstraction de toute adsorption du solvant, les isothermes obtenues ne représentent que l'adsorption apparente du soluté, et on ne doit pas leur accorder la même valeur que dans le cas de l'adsorption des gaz par les solides. En fait, dans des systèmes où le soluté a une forte affinité pour l'adsorbant, l'adsorption apparente est proche de l'adsorption réelle, et la connaissance des isothermes s'avère d'une grande utilité.

GILES et Mac EVAN (²⁴) ont classé toutes les isothermes connues pour l'adsorption d'un soluté en solution diluée en quatre groupes principaux (figure ci-après), selon que la partie initiale est convexe (type S) ou concave (type L) par rapport à l'axe des concentrations, linéaire (type Ln) ou coïncidant avec l'axe des ordonnées (type HA). Dans une publication ultérieure (²⁵), beaucoup plus complète, et dans laquelle les types Ln et HA ont été rebaptisés respectivement types C et H, ces mêmes auteurs ont subdivisé chacun de ces quatre groupes principaux en sous-groupes suivant l'allure que prend l'isotherme aux moyennes et fortes concentrations en soluté. Ils ont donné, en outre, une interprétation théorique de l'allure initiale, des paliers ou des changements de pente que l'on observe dans les isothermes expérimentales.



- Types fondamentaux d'isothermes pour l'adsorption des corps en solution diluée (cas de l'obtention d'un palier) -

La forme d'une isotherme paraît dépendre de l'interaction d'au moins quatre facteurs, à savoir :

- a) l'affinité du soluté et
- b) l'affinité du solvant, pour la surface solide,
- c) l'aptitude du soluté à former une monocouche compacte à l'interface solide/liquide et
- d) la vitesse de l'accroissement des sites d'adsorption avec l'augmentation de la concentration en soluté.

L'affinité d'un soluté adsorbable pour une surface solide dépend, elle-même, de l'intensité des forces d'adsorption qui entrent en jeu. L'intensité de ces forces est faible si l'adsorbat est retenu par attraction de VAN der WAALS ou par formation de liaisons hydrogène ; elle est élevée quand il y a formation de véritables liaisons chimiques. Un cas intermédiaire, caractérisé par son athermicité, est celui où un processus d'échange d'ions intervient.

Le type S présente une allure initiale indiquant une adsorption difficile en solution très diluée, mais qui devient progressivement plus aisée quand la concentration en soluté adsorbé s'accroît. Il est probable que le soluté étudié rencontre une forte opposition de la part du solvant (ou éventuellement d'un autre soluté) pour l'occupation des sites d'adsorption. On peut penser également qu'une molécule de soluté une fois adsorbée, la stabilisation d'une nouvelle molécule de corps dissous sur un site voisin se trouve facilitée par la présence de forces attractives s'exerçant entre molécules adsorbées adjacentes.

Le type L (ou type de Langmuir) est celui que l'on rencontre le plus souvent dans l'adsorption des corps dissous. Les sites d'adsorption sont d'abord aisément accessibles à l'adsorbat, mais au fur et à mesure que le nombre de sites pourvus augmente, la probabilité pour une molécule de soluté d'en trouver un qui soit vacant décroît. Dans les systèmes qui donnent une courbe de ce type le soluté souffre peu de la compétition du solvant et déplace facilement celui-ci des sites qu'il pouvait occuper initialement.

Le type In est caractérisé par la constance du coefficient de partage du soluté entre la solution et le substrat solide jusqu'à saturation de tous les sites d'adsorption, saturation qui se traduit par un palier. Il s'ensuit que l'isotherme présente une partie ascendante parfaitement linéaire qui n'est pas sans rappeler celle que l'on observe quand on étudie la répartition d'un soluté entre deux solvants immiscibles (loi de distribution de Nernst). Aussi plusieurs auteurs ont en conséquence envisagé la formation d'une "solution solide" pour interpréter l'isotherme obtenue. La linéarité de la courbe avant le palier exprime le fait que le nombre de sites d'adsorption reste constant, même quand la quantité de soluté adsorbé s'accroît. Cela peut se produire si le solvant seul n'ouvre ou ne gonfle pas entièrement la structure du solide, ce dont est capable le soluté. Chaque molécule de celui-ci pénètre un peu plus profondément dans la masse adsorbante et, dans la brèche ainsi créée, découvre un nouveau site sur lequel viendra s'adsorber une nouvelle molécule du corps dissous. Ce processus continuera tant que les régions amorphes et peu ordonnées, accessibles au soluté, ne sont pas complètement pénétrées ; après quoi il s'arrêtera brusquement, les régions fort ordonnées (cristallines) étant impénétrables à la fois au solvant et au soluté.

Les substances adsorbantes qui engendrent des courbes de ce type sont en général des solides poreux, constitués de molécules flexibles, et possédant des régions de degré de cristallinité variable.

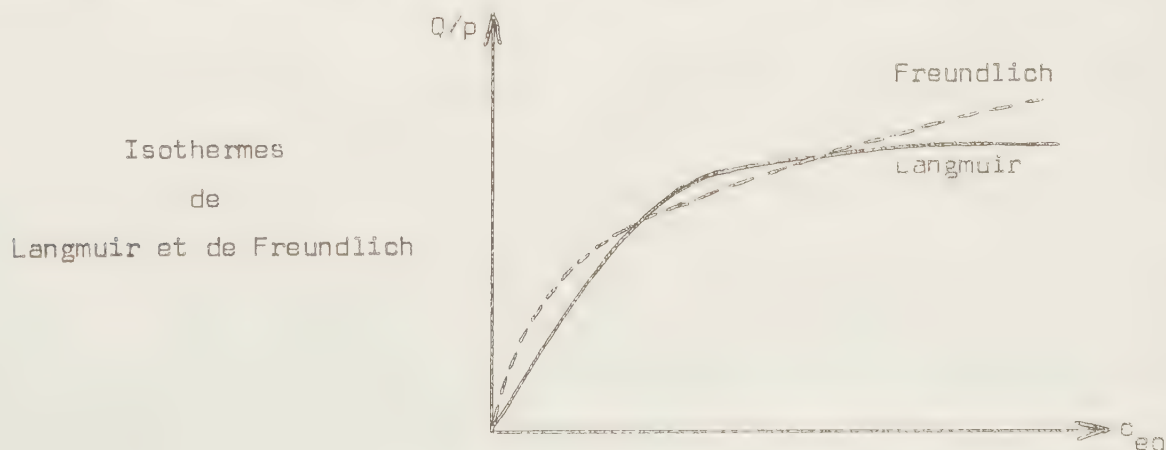
Le type HA (high affinity) est un cas particulier du type L dans lequel le soluté est adsorbé en quasi-totalité en solution très diluée. On le rencontre fréquemment quand une adsorption de nature chimique se produit. A l'inverse du type S, il est caractérisé par une très forte affinité du soluté à l'égard du solide tandis que celle du solvant est, elle, très faible. L'adsorption maximale est rapidement atteinte et la courbe est constituée ensuite par un long palier, d'une horizontalité parfaite.

D'ailleurs, quelle que soit l'allure initiale, la plupart des courbes isothermes expérimentales atteignent plus ou moins rapidement un palier ; c'est pourquoi nous l'avons représenté dans la figure précédente. Cependant, il peut arriver que, avec l'augmentation de la teneur en soluté dans la phase liquide, la courbe croisse à nouveau ; dans ce cas, le palier peut être très court, et même quelquefois se réduire à un point (point de changement de pente). On explique un tel comportement soit par la formation d'une couche adsorbée plurimoléculaire, soit par l'ouverture d'une nouvelle série de sites d'adsorption. Le palier (ou le point de changement de pente) correspond au "premier degré de saturation de la surface", lequel traduit le plus souvent la formation d'une couche monomoléculaire complète. Toutefois, en admettant qu'une couche rigoureusement unimoléculaire recouvre, sans discontinuité, toute la surface du solide, il est difficile d'affirmer qu'elle est constituée par les seules molécules de soluté traceur, à l'exclusion des molécules de solvant (et, le cas échéant, d'un autre soluté). De ce fait, la détermination de la surface spécifique d'une substance solide par adsorption d'un corps en solution donne, à quelques exceptions près, des résultats erronés. Après la formation de la monocouche, la solution n'est plus en contact avec la surface solide, mais avec la couche adsorbée. Si le soluté traceur restant en solution possède une affinité beaucoup plus forte pour le solvant que pour la couche adsorbée, on a un palier ; dans le cas contraire, le processus d'adsorption continue.

Un cas très important au point de vue théorique est celui où la solution d'essai est constituée de deux liquides (A et B) miscibles en toutes proportions. Les mesures sont faites dans le domaine entier des compositions de la solution (de A pur à B pur). Dans ces conditions, il est possible de connaître les isothermes d'adsorption vraie de chacun des deux constituants (22). L'isotherme d'adsorption apparente d'un constituant se juxtapose à son isotherme d'adsorption vraie seulement en solution diluée et la courbe obtenue correspond alors à l'allure initiale d'un des quatre types de *GILES* et *Mac EVAN*. Au fur et à mesure que la concentration s'accroît, l'isotherme d'adsorption apparente s'écarte davantage de l'isotherme d'adsorption réelle et donne une image de plus en plus inexacte du phénomène. Une étude approfondie de ce cas, et plus généralement de l'adsorption d'un non-électrolyte en solution, a été faite par *KIPLING* dans un ouvrage récent (26).

ISOTHERMES THEORIQUES DE LANGMUIR ET DE FREUNDLICH -

La théorie de l'adsorption des corps en solution reste, malgré son importance pratique, encore bien obscure. On peut considérer cependant que les molécules du corps dissous se fixent sur le solide de la même manière que les molécules d'un gaz et pour les mêmes raisons. C'est pourquoi, on représente souvent les isothermes obtenues par les équations simples et bien connues de *LANGMUIR* et *FREUNDLICH*. En effet, ces équations ont reçu une base théorique dans le cas de l'adsorption des gaz par les solides (27) et donnent des courbes qui s'apparentent au type d'isotherme le plus fréquemment rencontré dans l'adsorption d'un corps dissous (type L de *GILES* et *Mac EVAN*), comme le montre la figure suivante.



L'équation d'adsorption de Langmuir, dans le cas le plus simple d'une molécule occupant un site d'adsorption unique, s'écrit :

$$Q/p = \frac{k_1 c_2^0}{1 + k_2 c_2^0}$$

Q est la quantité de soluté adsorbé, p, le poids (en g) de substance adsorbante sèche, c_2^0 la concentration en soluté traceur à l'équilibre, k_1 et k_2 , des constantes.

Cette relation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\frac{c_2^0}{Q/p} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} c_2^0$$

ainsi le tracé de $\frac{c_2^0}{Q/p}$ en fonction de c_2^0 donne une ligne droite de pente k_2/k_1 et d'ordonnée à l'origine $1/k_1$, ce qui permet d'évaluer les constantes.

Aux très faibles concentrations, $k_2 c_2^0$ est petit par rapport à 1 et la formule de Langmuir se réduit à $Q/p = k_1 c_2^0$, relation linéaire traduisant la loi de distribution de Nernst. Aux très fortes concentrations, au contraire, c_2^0 est 1 qui devient négligeable à côté de $k_2 c_2^0$, et $Q/p \rightarrow k_1/k_2$, le rapport des deux constantes exprime donc la quantité adsorbée à saturation et la courbe tend vers un palier quand c_2^0 s'accroît.

Quand une adsorption purement chimique se produit, il arrive souvent que la molécule adsorbée se scinde en deux particules, chacune occupant un site ; la formule de Langmuir devient alors :

$$Q/p = \frac{k_1^0 \sqrt{c_2^0}}{1 + k_2^0 \sqrt{c_2^0}}$$

Trois conditions importantes président à la dérivation de la relation de Langmuir :

- a) l'adsorption est localisée et a lieu seulement par collision des molécules d'adsorbat sur les sites vacants,
- b) chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule d'adsorbat,
- c) l'énergie d'une particule adsorbée est indépendante de la présence ou de l'absence d'autres particules adsorbées dans son voisinage immédiat et à même valeur en tous points de la surface.

L'équation d'adsorption de Freundlich, empirique au moment de sa publication, s'écrit sous la forme suivante : $Q/p = kc_2^{1/n}$ ou encore sous la forme logarithmique linéaire, qui permet le calcul de k et n :

$$\log Q/p = \log k + 1/n \log c_2^0$$

Q , p et c_2^0 ont la même signification que celle donnée précédemment, k et n sont des constantes caractérisant le système étudié. D'ordinaire k et n diminuent avec l'augmentation de la température, du moins lors de l'adsorption de nature physique. En principe, n est toujours plus grand que l'unité ; à la limite, quand $n = 1$, il s'ensuit que $Q/p = kc_2^0$, et on retrouve la loi de distribution de Nernst, impliquant un partage constant du soluté entre le substrat solide et la solution (isotherme du type $\ln$).

La formule de Freundlich suggère un accroissement infini de l'adsorption avec la concentration d'équilibre, ce qui est, en fait, rarement observé dans les isothermes expérimentales. Quand l'adsorption, dans un système donné, atteint un état de saturation, le palier de l'isotherme sera donc mieux représenté par la formule de Langmuir. En outre, dans sa partie initiale, l'isotherme de Langmuir est sensiblement linéaire tant que $k_2 c_2^0$ peut être négligé à côté de 1. La figure précédente montre les légères différences d'allure entre les deux isothermes.

Une autre équation théorique, proposée par Temkin pour l'adsorption isotherme d'un gaz par un solide, peut quelquefois être utilisée avec avantage dans le cas de l'adsorption d'un soluté. D'un emploi moins courant que celles de Langmuir et de Freundlich, l'équation de Temkin :

$$Q/p = K_0 \log c_2^0$$

fait apparaître une variation linéaire de la quantité adsorbée en fonction du logarithme de la concentration d'équilibre.

Toutefois, il est bien rare qu'une isotherme expérimentale soit bien définie par l'une ou l'autre de ces équations dans tout le domaine des concentrations étudiées, si celui-ci est suffisamment important. Souvent l'accord est très approximatif et quelquefois franchement décevant, à moins de limiter l'étude à un domaine restreint de concentrations. Il ne faut pas perdre de vue cependant que, par

suite de l'adsorption du solvant, on ne mesure qu'une adsorption apparente, qui peut être très différente de l'adsorption réelle. Là réside certainement la cause essentielle de l'échec souvent enregistré dans l'application des équations théoriques d'adsorption d'un gaz par un solide à des résultats expérimentaux d'adsorption de corps en solution.

III - TRAVAUX ANTERIEURS CONCERNANT LA SORPTION D'IODE PAR DES SUBSTANCES CELLULOSIQUES

PRINCIPALES INDICATIONS SUR LE PHENOMENE - ISOTHERMES DE SORPTION -

C'est KÜSTER (28) qui, en 1894, observa pour la première fois une adsorption positive de l'iode par les fibres de cellulose (mercerisée). Plus tard, BERGZELLER (29) constata que l'adsorption (appelée depuis sorption) de l'iode sur la cellulose native est très faible, comparée à celle de l'amidon, surtout dans le cas de faibles concentrations en iode ; et l'année suivante, HUEBNER et SINHA (30) trouvèrent que la rétention d'iode était variable suivant l'origine et le traitement subi par l'échantillon.

Plus près de nous, BOUTARIC et ANGLADE-THEVENET (31) ont étudié, par des mesures spectrophotométriques, la coloration bleue que fournit la cellulose (quand elle est dissoute dans une solution fortement concentrée de chlorure de zinc) avec une liqueur d'iode et d'iodure de potassium. Leur but était d'établir une comparaison entre cette coloration et celle que donne l'amidon. L'échantillon cellulosique utilisé était un papier à filtrer, exempt de cendres, qu'on peut considérer comme de la cellulose quasiment pure. La réaction iode-cellulose était plus lente que la réaction iode-amidon ; d'autres différences ont été constatées dans le comportement des deux polysaccharides, notamment en ce qui concerne l'application de la loi de Beer. En conséquence, les auteurs concluent en disant que, contrairement à l'amidon, l'action de l'iode sur la cellulose dans la formation du composé bleu ne paraît pas pouvoir être rattachée à un processus d'adsorption simple.

Dans un autre travail, *BOUTARIC* et *FABRY* (³²) ont mis au point une technique qui leur a permis de mesurer l'adsorption d'iode en solutions très étendues (4,5 à 45 mg iode par litre de solution) par ascension capillaire sur des bandes du même papier à filtrer utilisé précédemment. Les mesures révèlent que l'adsorption obéit très approximativement à la loi de Freundlich ; la valeur de l'exposant $1/n$ qui traduit l'écart du phénomène d'adsorption par rapport à une simple dissolution (loi de Nernst) allait en augmentant à mesure que le milieu solvant était enrichi en iodure de potassium (lequel était présent dans toutes les solutions étudiées) ou lorsqu'on lui incorporait des proportions croissantes d'alcool éthylique, d'acétone, d'acide chlorhydrique ou de soude. Ces additions, en augmentant la valeur de l'exposant $1/n$, diminuent l'intensité du phénomène d'adsorption. L'explication donnée est que ces produits (iodure de potassium compris) doivent modifier la nature et la concentration du constituant sous lequel l'iode se trouve dans la solution ; ils augmentent la solubilité de l'iode, affaiblissant ainsi sa tendance à l'adsorption. L'iode serait adsorbé sous la forme I_3^- (ion triiodure).

REMBADO (F.H.) et *REMBADO (A.A.)* (³³) ont montré que, au cours du mercerisage de divers cotons, la sorption d'iode augmentait jusqu'à une valeur limite avec la température ou la durée du traitement. Cette valeur limite dépend encore de la teneur en soude des solutions utilisées dans l'opération, le pouvoir sorbant à l'égard de l'iode étant le plus élevé quand les fibres sont mercerisées dans des solutions de soude de 30 à 33° Bé. La sorption de vapeur d'eau variait parallèlement à la sorption d'iode et l'effet du mercerisage sur cette dernière était atténué quand les fibres sont soumises à une certaine tension au cours du traitement à la soude, vraisemblablement parce que les fibres tendues conservent une meilleure orientation, et possèdent, de ce fait, une cristallinité plus élevée.

Cette hypothèse devrait logiquement introduire ici les travaux de *SCHWERTASSEK* qui, ayant remarqué dès 1931 que le mercerisage d'une cellulose augmentait sa capacité de fixation d'iode (³⁴), fut amené à envisager une relation inverse entre sorption d'iode et degré de cristallinité et proposa par la suite une mesure de celui-ci par une technique de sorption d'iode qui a été largement utilisée (³⁵). Cependant, étant donné son importance particulière, nous consacrerons spécialement une partie de ce chapitre à l'étude de cette technique. Il en sera de même en ce qui concerne les observations faites sur la coloration prise par un échantillon cellulosique au contact de solutions d'iode.

ANGELESCU et DAMIAN (³⁶) dans une étude comparative sur la sorption d'iode par une cellulose native et par la soie-viscose obtenue à partir de cette dernière trouvèrent que la formule de Freundlich s'applique à toutes les isothermes obtenues et que la soie-viscose présente une sorption toujours plus forte que la cellulose. En fait, l'exposant $1/n$ de la formule de Freundlich était égal à l'unité, de sorte que les quantités sorbées étaient proportionnelles aux concentrations d'équilibre. Puisque les résultats expérimentaux vérifient la loi de distribution de Nernst (appelée encore loi d'Henry), les auteurs pensent que l'iode est fixé sur la cellulose sous forme de solution solide (dissolution de l'iode dans l'adsorbant) plutôt que par combinaison chimique comme il avait été présumé pour l'amidon dans un travail précédent (³⁷). Dans ce dernier travail l'amidon retenait des quantités d'iode bien plus importantes, surtout aux faibles concentrations, et l'équation logarithmique de Freundlich pouvait être appliquée avec $1/n = 0,166$. C'était l'obtention d'une valeur aussi faible pour $1/n$ qui avait conduit à envisager l'hypothèse d'une combinaison chimique entre l'iode et l'amidon. En effet, quand $1/n \rightarrow 0$ ($n \rightarrow \infty$), $Q/p \rightarrow k$, la quantité d'iode fixée reste constante quelle que soit sa concentration dans la solution ; il y aurait alors réaction chimique entre iode et amidon, et formation d'un composé défini. La concentration en iodure de potassium (que nous appellerons désormais c_{KI}) a été trouvée sans influence notable sur la rétention d'iode par la soie-viscose, tandis que pour la cellulose native on enregistrait une légère diminution quand c_{KI} passe de 2 à 5 %. Cependant, pour juger de la valeur des conclusions de ce travail, il faut tenir compte de l'étendue limitée des concentrations étudiées, tant en iode (solutions comprises entre $N/100$ et $N/10$ dans le meilleur cas) qu'en iodure de potassium (solutions à 2 et 5 %).

ANGELESCU et DAMIAN ont étudié également la sorption d'iode par la cellulose native et la soie-viscose traitées pendant 30 mn par l'acide sulfurique concentré (à 40 %) ; ce traitement fait apparaître la couleur bleue. Les valeurs de sorption enregistrent une très légère diminution, laquelle devient plus importante si le traitement se prolonge pendant 24 h. L'isotherme de Freundlich s'applique toujours, mais l'exposant $1/n$ prend des valeurs comprises entre 0,82 et 1 ; l'effet de c_{KI} reste encore très faible. Et aux auteurs de conclure en disant qu'il ne semble pas y avoir de corrélation appréciable entre le pouvoir sorbant de la cellulose et son aptitude à donner la couleur bleue.

BREGUET et *CHAREYRON* (³⁸) ont également obtenu avec la rayonne des résultats qui obéissent à l'équation de Freundlich. Les mesures étaient faites à 20°C avec des solutions aqueuses d'iode N/10, N/25, N/40 et N/50 de degré d'ioduration constant et voisin de 2,5 (on appelle degré d'ioduration le rapport moléculaire $KI/I_2 = P$ dans la solution d'essai). Ils constatèrent, par ailleurs, que la fixation d'iode était plus élevée pour les rayones les plus orientées, ce qui est surprenant, et trouvèrent que l'exposant $1/n$ de la formule de Freundlich prenait des valeurs supérieures à l'unité. Pour expliquer ce dernier fait, tout aussi inattendu que le précédent (car inhabituellement observé), les auteurs tiennent compte de la structure hétérogène du brin élémentaire de rayonne, avec ses zones amorphes et cristallines, de la plus ou moins bonne orientation des éléments cristallins et de leur grosseur, autrement dit de la distribution d'ordre latéral, ils tiennent compte enfin de l'étendue limitée des concentrations en iode utilisées.

CHITALE (³⁹), lui, étudia la sorption d'iode par la rayonne viscosée à partir de solvants organiques et l'influence du gonflement de l'échantillon sur sa capacité de fixation d'iode. Les essais étaient conduits de la façon suivante. Les liquides organiques gonflant très peu les fibres cellulosiques, l'échantillon était gonflé au préalable par immersion dans l'eau ; l'eau était remplacée par un solvant miscible qui, à son tour, était remplacé par le solvant étudié, si ce dernier était immiscible à l'eau. Ces celluloses ainsi gonflées étaient ensuite utilisées pour déterminer les quantités d'iode sorbées par l'emploi de solutions à différentes concentrations conduisant à l'établissement d'isothermes. Des déterminations similaires étaient faites sur des échantillons directement immergés dans le liquide organique. Deux solvants étaient utilisés : l'alcool méthylique et le benzène. Pour une concentration donnée en iode, le classement des quatre systèmes dans l'ordre décroissant de leur pouvoir adsorbant à l'égard de l'iode était le suivant :

- 1) cellulose gonflée par l'eau-alcool méthylique
- 2) cellulose gonflée par l'eau-benzène
- 3) cellulose non gonflée par l'eau-benzène
- 4) cellulose non gonflée par l'eau-alcool méthylique.

HESS et Coll. (⁴⁰) ont établi des isothermes de sorption d'iode en mettant en contact des celluloses de diverses variétés (natives, mercerisées et régénérées) avec des solutions contenant 10 % de KI et dont les concentrations en iode variaient entre 0 et 50 g/l. Leurs allures sont très variées : la plupart sont approximativement linéaires et celles qui ne le sont pas peuvent être linéarisées logarithmiquement suivant Freundlich. D'autre part, fait inhabituel, ils obtiennent un coefficient de température positif : accroissement de la sorption d'iode avec la température entre 5 et 40°C. Ils en concluent que le processus ne ressemble point à une adsorption typique. Ils constatèrent, en outre, que les sels neutres (ClNa , SO_4Na_2 , $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$) sont susceptibles d'accroître considérablement la quantité d'iode fixée sur le solide.

De plus grand intérêt sont les expériences faites par ces auteurs sur la pénétration de l'iodure de potassium et de l'iode dans la fibre. L'iodure de potassium (en solution aqueuse) augmente le gonflement et modifie la structure cristalline des fibres. Lorsque sa concentration atteint 6 %, on observe déjà une légère modification dans le diagramme de rayons X ; les interférences deviennent floues au-dessus de 10 %, pour disparaître complètement au-dessus de 24 %. Les expériences étaient effectuées sur de la cellulose visqueuse. L'augmentation du gonflement (par rapport à l'eau pure) est perceptible à partir de 8 %. Le lavage subséquent à l'eau régénère la cellulose I (et non la cellulose II). Le gonflement par KI va donc de pair avec les modifications survenant dans la structure des cristallites.

Il semble que l'iode diffuse de la solution d'essai dans le support solide en tant que complexe KI_3 . Sa sorption est quantitativement bien plus importante que celle de l'iodure de potassium et tant que sa proportion dans la fibre ne dépasse pas 12 % (en poids) le diagramme de rayons X reste normal. L'hypothèse qu'une partie de l'iode sorbé formerait des couches minces, mais pouvant être compactes, sur la surface des cristallites se trouve démentie par les observations faites au microscope électronique. Il paraît plus vraisemblable que l'iode s'accumule dans les fibres sous une forme discontinue, hautement dispersée, et seulement dans les régions désordonnées lors de l'iodation modérée. Par contre, lors de l'iodation massive (quand la teneur en iode dans la fibre dépasse largement 12 %), il n'est pas douteux qu'on assiste à une fixation de l'halogène, sous une forme restant encore à discuter, sur la surface des cristallites et à l'intérieur de ceux-ci.

OKAJIMA (⁴¹), travaillant en milieu quasi saturé en sulfate de sodium, obtint lui aussi, en mettant en contact des solutions de concentration variable en iode et en iodure avec différentes variétés de cellulose, des isothermes qui suivent à peu près la relation de Freundlich ; il montra également que la sorption diminue légèrement quand c_{KI} augmente et se stabilise quand le rapport molaire KI/I_2 devient supérieur à 8.

TANZAVA (⁴²), reprenant le travail de l'auteur précédent, avec des solutions de concentration variable en iode, mais fixe en iodure ($c_{KI} = 1,5 \text{ M}$), et en milieu exempt de sulfate cette fois, trouva que les isothermes, établies à 25°C , ont tendance à obéir à la loi de Langmuir. Il suggère que l'iode doit être sorbé sous la forme I_3^- ; cependant, pour une concentration en iode donnée, la teneur en iodure de potassium, qui fixe la concentration des ions I_3^- dans la solution, n'a pas eu d'influence sur les mesures de sorption.

COLORATION DES FIBRES DE CELLULOSE PAR SORPTION D'IODE -

On connaît l'intérêt accordé depuis fort longtemps en physico-chimie colloïdale aux interactions colorées entre l'iode et l'amidon. Si la première observation de la *coloration bleue* que l'iode communique à l'amidon remonte à 1814, celle que donne l'iode avec la cellulose constitue une des plus anciennes réactions observées sur ce matériau, principal constituant des parois des cellules végétales. Cette réaction fut décrite par SCHLEIDEN en 1838, l'année même de la découverte de la cellulose dans les enveloppes végétales par PAYEN. La solution d'iode utilisée contenait de l'iodure de potassium (nécessaire à la solubilisation de l'iode) et de l'acide sulfurique (nécessaire à l'obtention de la couleur bleue), ce dernier étant remplacé par la suite par du chlorure de zinc (SCHULZE, RADKOFER, 1855). Le dichroïsme de la réaction iodée de la cellulose fut alors reconnu par AMBRONN en 1888 qui, en comparant le dichroïsme des fibres de cellulose imprégnées d'iode avec le dichroïsme propre des cristaux d'iode, fut amené à concevoir que la réaction entre la cellulose et l'halogène traduit une accumulation orientée de microcristaux d'iode dans les espaces vides des fibres cellulosiques. Plus tard, la coloration à l'iode fut utilisée comme mesure de

l'intensité de la sorption d'iode par la cellulose végétale et bactérienne en se servant d'iode dissous dans l'eau en présence d'iodure de potassium seulement. Elle continue de nos jours à polariser l'attention de nombreux chercheurs car, comme on le verra dans la partie interprétative, elle contribue largement à la connaissance de la forme que possède l'iode retenu dans les polysaccharides.

ANGELESCU et *DAMIAN* (³⁶), dans le travail déjà cité, constatèrent que l'iode (en solution iodo-iodurée) donne une teinte brunâtre à la cellulose native et une faible coloration bleu-verdâtre à la soie-viscose dérivée de cette dernière. En tenant compte de la conclusion tirée par *ANGELESCU* et *MIRCESCU* (³⁷) de leurs expériences sur l'amidon, les auteurs pensent que la cellulose native ne constitue pas un milieu dans lequel l'iode est mis dans l'état physique nécessaire pour donner la couleur bleue, tandis que la soie-viscose, par suite du traitement qu'elle a subi, devient un milieu plus apte à mettre l'iode dans cet état spécial.

SCHWERTASSEK (⁴³) remarqua tout d'abord que les celluloses de toutes espèces donnent une couleur jaune quand l'iode est fixé en petites quantités ; la coloration vire ensuite au brun et presque au noir par sorption ultérieure d'iode. Un examen plus approfondi (⁴⁴⁻⁴⁵) lui fait dire qu'une même fibre de cellulose (native, mercerisée ou régénérée) peut donner des complexes d'adsorption bleus, pourpres ou bruns (voire noirâtres) selon les conditions expérimentales. L'étude de celles-ci conduit l'auteur à la conclusion que les parties amorphes de la fibre donnent la couleur brune et les parties cristallisées la couleur bleue. Puisque les régions amorphes sont les plus accessibles, la couleur brune, plus intense, masque la couleur bleue, mais par épuisement de l'iode par lavages répétés à l'eau, la teinte brune disparaît la première, décelant la teinte bleue dû à l'iode plus énergiquement retenu dans les parties cristallines, laquelle disparaît progressivement à son tour au cours des lavages ultérieurs.

Par analogie avec les constituants de l'amidon, il avait été suggéré que la coloration bleue dérive de la formation, dans la fibre cellulosique, de longues chaînes polyiodées linéaires (ce qui semble maintenant généralement admis), et, toujours en raison de cette analogie, on avait envisagé la longueur des chaînes cellulosiques comme facteur différentiel de leur coloration à l'iode.

Cependant, pour expliquer les différentes colorations obtenues, il faut surtout tenir compte de la structuration changeante des fibres imprégnées sous l'influence même de l'iodation, comme le montrent *HESS* et *SOIL* (⁴⁰) dans leurs remarquables travaux sur la pénétration et la désorption de l'iode et de l'iodure. Ils ont pu donner ainsi une interprétation fort satisfaisante des changements de couleur observés à la même époque par *SCHWERTASSEK* et décrits dans le paragraphe précédent.

Nous avons vu que les auteurs allemands admettent que l'iode diffuse de la solution d'essai sous la forme de triiodure de potassium KI_3 , lequel communique au matériau cellulosique la coloration brune qui lui est caractéristique. La coloration bleue n'est pas perceptible directement au cours de la sorption d'iode, du moins lorsqu'elle se produit sur des cellules natives. *HESS* et ses collaborateurs ont alors mis au point une technique de lavage à l'eau de fibres immergées au préalable dans une solution aqueuse fortement concentrée en iode et en iodure de potassium. Cette technique leur permet de suivre au microscope électronique et aux rayons X l'évolution des structures et des teintes à la désorption progressive de l'iode et de l'iodure. Les auteurs constatent d'abord que ce dernier, capable de gonfler les fibres à l'excès au point d'en altérer la structure microcristalline lorsque sa concentration dans le milieu d'imprégnation dépasse une certaine valeur critique, s'en va plus rapidement que l'iode au lavage à l'eau. KI s'en allant, l'ordonnement structural de la fibre revient alors à la normale, et la coloration bleue, caractéristique de la forme polyiodée, apparaît de plus en plus nettement dans les régions non ordonnées de la fibre. Ces auteurs expliquent cela par la migration, vers les régions de moindre cristallinité, des chaînes polymériques d'iode formées dans les régions plus ordonnées lors de l'iodation massive du début, sous l'influence du lavage répété à l'eau qui enlève d'abord préférentiellement l'iode contenu dans les espaces désordonnés. En définitive, la sorption d'iode à partir de solutions faiblement ou moyennement concentrées donne lieu à une coloration jaune ou brune qu'on peut qualifier de normale. Mais l'imprégnation iodée, lorsqu'elle est rendue excessive (teneur en iode supérieure à 12 % du poids de la fibre) par l'emploi de solutions fortement concentrées en iode et en iodure, peut donner naissance au complexe bleu qui demeure cependant masqué par la présence simultanée, dans les espaces plus accessibles de la fibre gonflée, d'iode de coloration différente.

SORPTION D'IODE EN TANT QUE METHODE DE MESURE DE LA CRISTALLINITE DES FIBRES CELLULOSIQUES -

Après avoir utilisé pendant plusieurs années la sorption d'iode comme moyen d'étude du mercerisage des fibres de cellulose (³⁴), *SCHWERTASSEK* remarqua que le pouvoir adsorptif d'une cellulose à l'égard de l'iode était en relation inverse avec sa cristallinité. A partir de cette constatation, il imagina une technique expérimentale qui lui permet de mesurer le degré de cristallinité des substances cellulosiques et plus généralement des substances fibreuses (³⁵). Par sa rapidité et sa simplicité, cette technique, malgré les critiques faites, s'est acquise une place de choix parmi les méthodes chimiques d'étude de la structure des fibres de cellulose.

Le mode opératoire adopté par l'auteur tchécoslovaque est le suivant (^{35a}). Une prise d'essai de 300 mg de fibres séchées est imprégnée avec 1,2 ml de solution d'iode (15 g d'iode et 40 g de KI dans 50 ml d'eau). Après 3 mn, les fibres sont dispersées dans 100 ml de solution saturée de sulfate de sodium, cette opération enlevant l'iode adhérent, mais non l'iode sorbé. L'équilibre est établi en une heure. La quantité d'iode fixée est obtenue par la différence entre la quantité d'iode introduite et celle restant en solution. Si l'on admet l'hypothèse faite ici, à savoir que seules les parties amorphes de la fibre sont susceptibles de fixer l'iode, alors le rapport de la quantité d'iode sorbée par gramme d'échantillon (sec) testé à la quantité d'iode sorbée dans les mêmes conditions par un gramme d'échantillon standard de matière complètement amorphe (méthylcellulose ou acétate de cellulose secondaire) donne -lorsqu'il est multiplié par 100- le pourcentage de matière amorphe, dont découle le degré de cristallinité recherché.

A l'aide de cette méthode, *SCHWERTASSEK* a pu suivre les différentes phases intervenant dans divers traitements des fibres : mercerisation, fabrication de la soie-viscose (⁴⁶), ainsi que les changements de cristallinité survenant dans la dégradation des fibres par oxydation ou par action des alcalis concentrés notamment (⁴⁷). Dans ce dernier travail, *SCHWERTASSEK* envisage l'existence d'une relation entre le degré de cristallinité et le degré de polymérisation (DP), un faible DP étant généralement associé à une sorption élevée.

HESSLER et *POWER* (⁴⁸), dans une étude générale sur la cristallinité du coton, ont employé un mode opératoire qui modifie légèrement celui de *SCHWERTASSEK*, et ont obtenu, en ce qui concerne le degré de cristallinité, des résultats en bon agrément avec ceux obtenus par d'autres méthodes chimiques (formylation, sorption d'eau lourde, hydrolyse, etc ...). La méthode (physique) d'examen du matériau aux rayons X, en revanche, a donné un pourcentage de cristallinité moins élevé que celui obtenu par leur technique de sorption d'iode. Ils critiquèrent cependant le choix du méthocel (méthycellulose) comme matière cellulosique de base de l'état entièrement amorphe, comme d'ailleurs le fera plus tard *MAJURY* (⁴⁹) pour le choix de l'acétate de cellulose secondaire.

Bien que la méthode de *SCHWERTASSEK* fut ensuite nettement améliorée par *CHITALE* (⁵⁰) en 1955 (les modifications apportées par cet auteur et par *HESSLER* et *POWER* seront décrites dans la partie expérimentale), de nombreuses critiques ont cependant été formulées tant en ce qui concerne le mode opératoire lui-même que l'hypothèse à la base postulant une relation nécessaire entre la sorption d'iode et le degré de cristallinité des fibres. D'abord, on admet aujourd'hui qu'il y a une adsorption, certaine, de l'iode sur la surface des cristallites. Ensuite, comme il est montré dans les expériences de *HESS* (⁴⁰), l'iode est susceptible de pénétrer aussi dans les espaces intra-cristallins des celluloses testées, surtout lorsque la fixation d'iode devient importante. Si bien qu'une substance cellulosique entièrement inaccessible ne saurait exister. C'est la conclusion à laquelle est arrivé *HESS*, étant donné que les isothermes de sorption qu'il a obtenues ont montré une allure continue, même lorsque l'iodation touche indiscutablement les régions cristallines. D'autre part, la méthylcellulose ou l'acétate de cellulose secondaire, pris comme étalons de matière cellulosique amorphe, possèdent dans leurs chaînes un motif élémentaire de répétition de poids moléculaire sensiblement plus élevé que celui de la cellulose non substituée. De ce fait, la quantité d'iode sorbée, rapportée à un gramme, ne fait pas intervenir le même nombre de chaînons anhydro-glucosidiques et, de plus, les groupements substitués peuvent influencer le processus de fixation de l'iode ; ce sont là deux éléments qui peuvent fausser la signification du rapport de la capacité de sorption d'iode de l'échantillon étudié à celle de l'étalon amorphe, telle qu'elle est précisée plus haut.

TANZAWA (⁴²), pour sa part, fit une étude des conditions opératoires prescrites par *SCHWERTASSEK*, compte tenu des modifications apportées par *HESSLER* et *POWER* et par *CHITALE*. Il constata que les mesures ne sont pas faites à l'équilibre de diffusion, les quantités d'iode sorbées dépendant dans une grande mesure du temps d'action de la solution iodo-iodurée et de la solution saturée en sulfate. Il s'interroge ensuite sur l'utilité de l'incorporation de cette dernière solution qui, ajoutée au milieu de réaction après trois minutes, déplace, dans le sens de la désorption, l'équilibre déjà pratiquement établi ; c'est pourquoi le sulfate de sodium ne doit pas être considéré comme un simple agent de dilution améliorant la sensibilité du test. Enfin, il considère comme une lacune grave le fait de ne considérer que les quantités absolues d'iode fixé, obtenues à partir d'une solution standard, et de ne pas tenir compte des concentrations d'équilibre (forcément différentes pour des échantillons de cristallinité différente.)

TANZAWA conclut en disant que la mesure du pouvoir sorbant d'une cellulose à l'égard de l'iode ne peut permettre, en aucun cas, l'évaluation de son degré de cristallinité ; elle demeure néanmoins utile pour déceler les différences d'accessibilité (et donc de cristallinité) de divers échantillons. C'est ainsi que, par une technique de sorption d'iode, *BAILEY*, *HONOLD* et *SKAU* (⁵¹) ont pu suivre la diminution de cristallinité subie par la cellulose de coton lorsqu'on modifie sa constitution chimique par des réactions de substitution ; ils ont trouvé que la diminution de cristallinité enregistrée dépendait du substituant, et devenait plus importante au fur et à mesure que le degré de substitution augmentait. Quant à la méthode de *SCHWERTASSEK*, malgré la restriction faite plus haut, elle reste toujours utilisée, et son emploi a même été étendu récemment, moyennant quelques modifications, à des fibres autres que cellulosiques (⁵²).

CONCLUSIONS -

Dans l'exposé des travaux antérieurs sur la sorption d'iode par diverses substances cellulosiques, nous avons peu parlé du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de diffusion parce qu'il est généralement reconnu que la sorption d'iode est relativement rapide. En dehors de cela, les informations recueillies sont assez fragmentaires, et même quelquefois contradictoires, de sorte que beaucoup

d'incertitudes subsistent. Le phénomène étudié nous apparaît d'une grande complexité, et d'ailleurs, selon *HESS*, il ne peut être comparé à un processus d'adsorption typique. Ainsi, ce dernier auteur, à l'inverse d'autres, a trouvé un coefficient de température positif, ce qui n'est pas caractéristique d'une adsorption. L'allure des isothermes paraît dépendre de la nature de l'échantillon et des conditions opératoires ; dans les isothermes rencontrées, établies la plupart du temps sur un domaine trop restreint de concentrations en iode, la formule de Freundlich semble mieux représenter les résultats expérimentaux que celle de Langmuir et la loi de distribution est souvent vérifiée. Le degré d'ioduration de la solution d'essai, qui augmente à la fois le gonflement de la fibre et la concentration des ions I_3^- dans la solution, n'accroît en aucun cas la quantité d'iode fixée, alors qu'il y a tout lieu de penser que la sorption d'iode se fait par I_3^- . Mais l'influence du temps de contact, de la température et du degré d'ioduration n'a pas fait l'objet d'une étude très approfondie ; en outre, nous manquons d'informations sur l'influence du pH de la solution et sur la réversibilité du phénomène. Notre travail expérimental aura donc pour objectif principal d'apporter des éclaircissements sur ces divers points.

De plus, étant donné les conclusions de *HESS* en ce qui concerne la coloration de la cellulose iodée, il sera intéressant de noter la couleur obtenue par l'emploi de solutions d'iode dans l'eau ou dans divers solvants organiques, en absence d'iodure de potassium. Enfin, nous nous proposons une étude du mode opératoire des méthodes de *HESSLER-POWER* et de *CHITALE*, suivie de leur application aux fibres que nous utiliserons.

ETUDE SYSTEMATIQUE DE LA SORPTION D'IODE PAR LA CELLULOSE NATIVE

I - MATERIEL ET TECHNIQUE D'ETUDE ; LEUR JUSTIFICATION

LA CELLULOSE WHATMAN -

Nous avons choisi, pour cette étude, le papier Whatman n° 1 comme matériau cellulosique. Il est constitué de cellulose native quasiment pure dans laquelle la variété α y est présente à 99 %. D'un emploi pratique, il est, de plus, rigoureusement insoluble dans l'eau et son isotherme de sorption de vapeur d'eau est très proche de celle du coton standard.

Dans la préparation du papier Whatman, les divers traitements destinés à enlever les impuretés constitutives du coton ont aussi pour conséquences un certain raccourcissement de la chaîne cellulosique et une légère oxydation de la cellulose (formation de groupes carboxyliques).

Le pH du papier Whatman n° 1 a été déterminé selon la technique rapportée par *STAMM* (⁵³) ; nous avons obtenu la valeur 6,7. Sa composition, en pourcentage du produit sec, est rapportée par *BALTSO*N et *TALBOT* (⁵⁴) :

- cellulose α		98-99 %
- cellulose β		0,3-1 %
- pentosanes		0,4-0,8 %
- substances éthéro-solubles		0,015-0,05 %
- ammoniac		0,0001-0,0006 %
- azote organique		0,001-0,01 %
- cendres		0,07 %

DESSICCATION DE LA CELLULOSE D'ESSAI -

La cellulose anhydre est une substance excessivement hygroscopique, capable de soustraire de l'eau même au peroxyde phosphorique. Dans les mesures de sorption d'iode, l'échantillon devra donc être préalablement séché ou, si on l'utilise tel quel, c'est-à-dire à l'état partiellement hydraté, sa teneur en eau au moment de la mesure devra être connue, et sera mesurée par dessiccation d'une prise d'essai auxiliaire de cet échantillon. C'est cette seconde façon de procéder que nous avons choisie, car la structure est susceptible d'être quelque peu modifiée par une dessiccation prolongée à une température supérieure à 100°C et, qu'en outre, l'utilisation d'une cellulose sèche est d'expérimentation difficile. Le séchage de l'échantillon se fait dans l'air à 105-106°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant, ce qui nécessite 48 heures d'étuvage.

En fait, on détermine ainsi ce qu'on peut appeler la "siccité marchande" du matériau. En effet, ce mode de séchage, couramment pratiqué pour évaluer la teneur en eau d'un échantillon cellulosique, ne suffit pas cependant pour extraire tout son contenu en eau, la cellulose retenant encore, dans ces conditions, une faible quantité d'eau, généralement inférieure à 0,5 %. Cette eau est si fortement retenue sur les chaînes moléculaires qu'elle en perd ses propriétés solvantes, n'entraînant donc aucune diminution du titre en soluté quand une solution est mise en contact avec une substance cellulosique ainsi séchée. Au contraire, comme nous allons le voir, il a été montré que, dans ce cas, le taux d'eau non solvante augmente dans la fibre. Comme dans nos expériences la mesure de ce taux est impossible, l'obtention, très difficile de surcroît, d'une cellulose rigoureusement anhydre dans nos essais de dessiccation ne s'imposait pas.

SORPTION DANS UNE ATMOSPHERE SATURÉE DE VAPEUR D'EAU ET GONFLEMENT DANS L'EAU LIQUIDE -

Thermodynamiquement, la quantité d'eau sorbée par un échantillon de cellulose exposé dans une atmosphère de vapeur saturante (humidité relative de 100 %) ou immergé dans l'eau liquide pure devrait être la même, à une température déterminée, si seulement l'équilibre de diffusion de l'eau est assuré dans les deux cas au même degré.

Dans la pratique, cependant, les fibres de cellulose maintenues pendant une période prolongée au-dessus de l'eau pure continuent à gonfler quand on les immerge dans l'eau liquide, à la même température (le gonflement est transversal, la longueur des fibres changeant très peu). Ce phénomène, autrefois décrit dans la littérature allemande sous le nom de "paradoxe de Schroeder" est dû à l'extrême difficulté qu'on éprouve dans les expériences de sorption en phase vapeur à maintenir une atmosphère complètement saturée en vapeur d'eau dans le récipient d'essai. Au voisinage de la pression de saturation, les moindres fluctuations dans la pression de vapeur provoquent des différences relativement énormes dans le degré de gonflement de la matière adsorbante. Ces difficultés peuvent être aplanies dans une large mesure si l'on s'entoure d'un certain nombre de précautions, préconisées par *HERMANS* (⁵⁵).

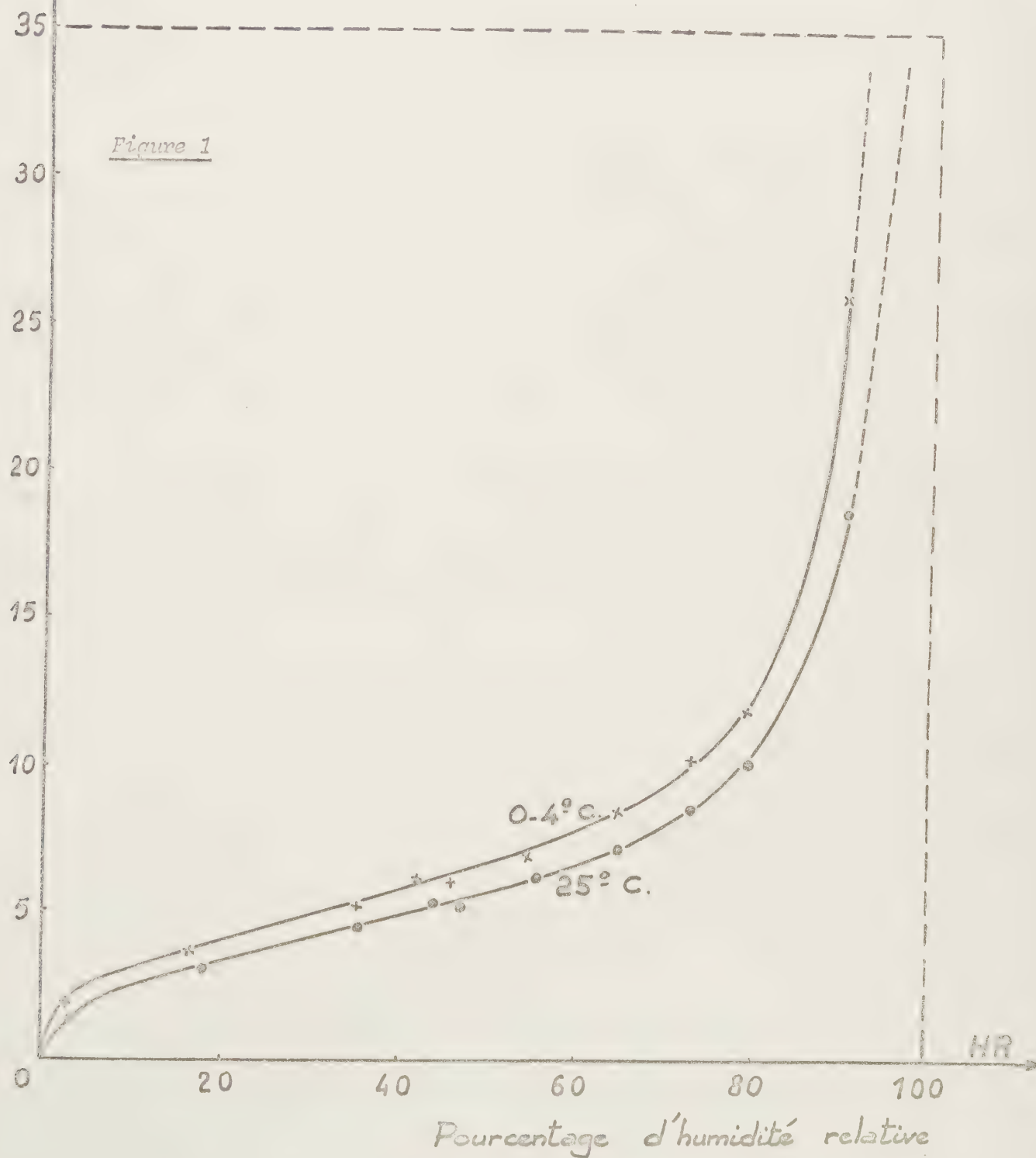
La sorption de vapeur d'eau d'une cellulose augmente avec l'état hygrométrique de l'atmosphère, et, pour un même état, avec le pourcentage de matière "amorphe". Les isothermes de sorption de diverses fibres possèdent la même forme et on observe une hystérésis à la désorption. Pour une pression de vapeur relative de 0,65, donc à 65 % d'humidité relative (valeur normalisée en France), la cellulose native fixe 6 à 7 % d'eau à 25°C ; dans les atmosphères plus humides, la quantité d'eau adsorbée croît rapidement, l'eau remplissant les capillaires des fibres.

La vérification de l'allure des courbes de sorption de vapeur d'eau par le papier Whatman n° 1 aux températures de 25° et 0°C a été faite dans notre laboratoire par *DANG VU BIEN* (⁵¹) (Fig. 1). Pour les humidités relatives (HR) inférieures à 80 %, les données de sorption d'eau à 25°C ne sont que légèrement supérieures (de 0,5 %) à celles obtenues par *URQUHART* et *WILLIAMS* (⁵⁷) pour le coton blanchi. Mais à l'humidité relative de 90,4 %, les mesures sur la cellulose Whatman fournissent une valeur de 19,16, nettement supérieure à celle obtenue pour le coton blanchi (12,5 seulement).

ISOTHERMES DE SORPTION DE VAPEUR D'EAU PAR LE PAPIER WHATMAN N° 1

Eau sorbée
(en mg pour 100 g. de cellulose)

Figure 1



DETERMINATION DE LA QUANTITE (APPARENTE) D'IODE SORBEE ~

Pour déterminer la quantité apparente d'iode sorbée nous avons constamment utilisé la méthode de diffusion d'équilibre, basée sur la diminution de la teneur en iode de la solution d'essai produite sous l'effet de l'immersion de l'échantillon de cellulose.

Le papier Whatman est employé sous forme de petits carrés découpés à partir des feuilles livrées par le commerce, renfermant 4 à 7 % d'eau. Les petits carrés sont mis en contact avec la solution d'essai dans des erlens de 100 ml munis d'un bouchon rodé en verre, lesquels sont ensuite introduits dans un bain thermostaté à la température désirée. Les proportions de cellulose et de solution à mettre en oeuvre, ainsi que le temps à allouer pour atteindre l'équilibre de diffusion, sont donnés dans le mode opératoire décrit plus loin.

La diminution de la concentration en iode est alors déterminée en comparant la concentration finale du liquide surnageant à la concentration initiale de la solution d'essai (soumise, par mesure de précaution, aux mêmes conditions expérimentales et manipulations analytiques que le mélange d'essai cellulose-solution).

L'erreur commise dans la détermination de la quantité d'iode sorbée dépend avant tout de la précision des dosages d'iode effectués sur les solutions initiale et finale. Aussi devons-nous opérer de façon à assurer une reproductibilité analytique de l'ordre de 0,1 à 0,2 % ; pour cela, les échantillons soumis au dosage seront pesés et choisis de telle façon qu'ils demandent un volume de réactif titrant dépassant mille fois au moins le volume représentant l'erreur due à la sensibilité du dosage et à l'appréciation du volume débité. Celui-ci est mesuré au moyen d'une microburette de précision (à piston en téflon), les lectures étant faites sur un cadran muni d'un vernier qui permet d'apprécier le millième de millilitre. En outre, les dosages, exécutés toujours en double, des solutions initiale et finale se feront alternativement, de façon à minimiser les interférences accidentelles qui peuvent survenir au cours des opérations de titrage.

L'évaluation pratique de la quantité apparente d'iode sorbée se fait de la façon suivante. Soient :

- P, le poids de cellulose non anhydre utilisée dans un essai,
- p, le poids de cellulose anhydre correspondant,
- S, le poids de solution mis en contact avec la cellulose,
- w_2 et w'_2 , les teneurs initiale et finale en iode exprimées en fractions pondérales (mg d'iode par gramme de solution),
- Q, la quantité d'iode sorbée dans cet essai par les p grammes de cellulose sèche en contact.

Le poids d'iode (en mg) apporté par les S grammes de solution introduite dans le flacon, soit Sw_2 , se répartit à l'équilibre en deux fractions : la quantité d'iode retenue par la phase cellulosique (Q) et la quantité d'iode restée en solution à raison de w'_2 mg d'iode par gramme de solution ; le poids de solution, à l'équilibre, étant devenu égal à $S + (P - p) - Q$ grammes, la quantité d'iode contenue dans la solution à l'équilibre est obtenue en multipliant ce poids par w'_2 .

On écrit alors :

$$Sw_2 = Q + (S + (P - p) - Q) w'_2$$

D'où l'on tire :

$$Q = \frac{1}{1 - w'_2} (Sw_2 - (S + P - p) w'_2)$$

Soit encore, en rapportant à un gramme de cellulose sèche (ce qui peut permettre le calcul de l'iode sorbé par motif d'anhydro-glucose) :

$$\frac{Q}{p} = \frac{1}{p(1 - w'_2)} (Sw_2 - (S + P - p) w'_2) \quad (1)$$

C'est cette formule que nous utiliserons constamment pour évaluer Q/p.

Si l'on opère avec un échantillon parfaitement sec (ou si l'on corrige w_2 pour tenir compte de l'eau apportée par la cellulose), la formule précédente devient simplement :

$$\frac{Q}{p} = \frac{S}{p} \cdot \frac{w_2 - w'_2}{1 - w'_2} \quad (2)$$

En désignant par z_2 et z_2^0 les rapports pondéraux soluté/solvant (mg iode par gramme d'eau) et par E_t , le poids d'eau (en grammes) présent dans le système, la quantité d'iode sorbée, dans le cas d'un échantillon sec, est donnée par la formule suivante, encore plus simple :

$$\frac{Q}{p} = \frac{E_t}{p} (z_2 - z_2^0) \quad (3)$$

Cependant, ce mode de calcul, pratique dans tout système ternaire (cellulose - eau - iode, par exemple), est sans intérêt dans le système quaternaire cellulose-eau-iode-iodure, cas dans lequel la détermination de z_2 et z_2^0 nécessite le dosage simultané de l'iode et de l'iodure.

On peut également employer la formule suivante, écrite toujours dans le cas simple où l'échantillon utilisé est anhydre ou en se ramenant à ce cas en corrigeant w_2 :

$$\frac{Q}{p} = \frac{V}{p} (c_2 - c_2^0) \quad (4)$$

V est le volume (en ml) de solution introduite, c_2 et c_2^0 sont les concentrations en iode dans la solution à l'état initial et à l'état final, exprimées en mg d'iode par ml de solution. Cette formule s'adapte bien au système quaternaire cellulose-eau-iode-iodure, si on néglige la diminution du volume de la solution causée par la sorption de l'iode et de l'iodure, ce qui peut être fait tant que les quantités sorbées ne sont pas très importantes.

Pour notre part, nous utiliserons toujours l'équation (1) qui permet de déterminer Q/p avec plus d'exactitude. Cependant, pour la comparaison des résultats, nous n'exprimerons pas les concentrations initiale et finale par w_2 et w_2^0 , mais par c_2 et c_2^0 respectivement. En effet, contrairement à c_2 , le titre en iode total ($I_2 + I_3^-$) d'une solution exprimé par w_2 dépend, dans le cas des solutions iodurées, de la concentration en iodure de la solution ; ainsi, des solutions de même molarité en iode, ont des valeurs w_2 différentes, si les concentrations en iodure sont différentes. En outre, c_2 et c_2^0 offrent l'avantage supplémentaire de représenter, lorsqu'ils sont divisés par 127,92 (poids atomique de l'iode) ou par $2 \times 127,92$, respectivement la normalité ou la molarité en iode de la solution dans son état initial et dans son état d'équilibre.

C'est pourquoi nous établirons nos isothermes en portant en ordonnée Q/p déterminé à partir de l'équation (1) et en abscisse la valeur c_2' correspondante. La pente de l'isotherme à une concentration d'équilibre donnée s'exprime alors par le rapport $\frac{Q/p}{c_2'}$, que nous appellerons K , et constitue le coefficient de partage de l'iode entre le solide gonflé et le liquide externe ; K mesure, en fait, le taux de sorption d'iode dans le système considéré.

$$K = \frac{Q/p}{c_2'} = \frac{\text{iode par gramme de cellulose sèche}}{\text{iode par millilitre de solution}} \quad (5)$$

SORPTION APPARENTE ET SORPTION REELLE DE L'IODE PAR LA CELLULOSE -

- Système 1 -

Considérons d'abord le système ternaire cellulose-eau et iode dissous dans l'eau. Jusqu'à présent nous avons raisonné comme si l'iode était le seul composant de la solution à être sorbé par la cellulose. Il est cependant patent que la sorption d'iode ne s'effectue que grâce à l'hydratation préalable de la cellulose. Ainsi, comme il sera vu, l'iode dissous dans des solvants organiques de basse constante diélectrique ne migre point dans la matière cellulosique en contact avec ces solutions. Rien ne serait pourtant changé dans le taux de sorption calculé de la manière décrite si l'eau de gonflement de la cellulose demeurait disponible à la dissolution de l'iode au même titre que l'eau du milieu liquide externe. Mais ⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁸⁾, on a de bonnes raisons d'admettre qu'une partie notable de l'eau de gonflement devient non solvante à l'égard de solutés pénétrants, le degré d'exclusion étant sous la dépendance de la nature de la molécule solutée, de ses caractéristiques dimensionnelles en particulier. On a coutume d'appeler *eau liée* cette eau de sorption, non solvante.

Puisque la sorption d'iode est accompagnée, sinon précédée, d'un gonflement par l'eau, la quantité d'eau E_t présente dans le système se divise en deux parties : E_s = eau de la solution extérieure et E_g = eau du gel cellulosique ayant quitté la phase liquide extérieure pour aller s'incorporer dans la phase macromoléculaire semi-solide. Donc, on écrit : $E_t = E_s + E_g$.

Si la concentration du soluté était la même dans l'eau de gonflement que dans l'eau extérieure, c'est-à-dire si le pouvoir solvant de l'eau de gonflement demeurait inchangé par rapport à celui de l'eau extérieure,

alors,

$$\rho = \frac{\text{Pouvoir solvant de l'eau de gonflement}}{\text{Pouvoir solvant de l'eau extérieure}} = 1$$

et, l'équation (3) s'appliquant à ce cas, on peut écrire, puisque la concentration d'iode à l'équilibre z_2^0 est la même dans E_s que dans E_g :

$$Q^0 = E_t \cdot z_2 - (E_s + E_g) z_2^0 = E_t \cdot z_2 - E_t \cdot z_2^0 = E_t (z_2 - z_2^0)$$

et la sorption effective Q^0 serait la sorption apparente.

Cependant, comme on l'a déjà dit, il y a tout lieu de penser que l'eau de gonflement est devenu moins solvante à l'égard de l'iode, donc $0 < \rho < 1$, et la concentration moyenne de l'iode dans l'eau de gonflement est inférieure à celle de l'eau extérieure, donc à z_2^0 . On peut alors regarder les choses comme si l'eau de gonflement totale E_g était composée à son tour de deux parties : une partie non solvante E_{ns} et une partie $(E_g - E_{ns})$ solvante au même degré que l'eau extérieure. Alors, ρ s'exprimerait par le quotient $(E_g - E_{ns})/E_g$ et la sorption effective Q^0 (due à l'interaction avec la matière solide) serait :

$$Q^0 = E_t \cdot z_2 - \underbrace{(E_{ns} + E_g - E_{ns})}_{E_t} z_2^0$$

$$Q^0 = E_t (z_2 - z_2^0) + E_{ns} \cdot z_2^0$$

$$Q^0 = Q + E_{ns} \cdot z_2^0$$

(6)

La sorption réelle serait supérieure à la sorption apparente du terme $E_{ns} \cdot z_2^0$. En divisant par z_2^0 , il vient

$$\frac{Q^0}{z_2^0} = \frac{Q}{z_2^0} + E_{ns}$$

Si on rapporte Q^0 et Q à un gramme de cellulose sèche et si on appelle ENS la quantité d'eau totalement non solvante rapportée également à un gramme d'échantillon sec, l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{Q^0/p}{z_2^0} = \frac{Q/p}{z_2^0} + \text{ENS}$$

On voit que ENS se trouve juxtaposé avec les coefficients de partage et non avec les quantités absolues sorbées. Comme les solutions d'iode exemptes d'iodure sont extrêmement diluées, même à saturation de l'iode dans l'eau, on peut assimiler, en première approximation, z_2^0 à c_2^0 , et écrire :

$$\boxed{K^0_{\text{(réel)}} = K_{\text{(apparent)}} + \text{ENS}} \quad (7)$$

- Système 2 -

Mais, étant donné justement la faible solubilité de l'iode dans l'eau, les mesures de sorption d'iode sont faites essentiellement sur des solutions aqueuses iodo-iodurées. Or, d'après *HESS* (⁴⁰), il est à présumer que l'iodure de potassium est également sorbé par la substance cellulosique étudiée, si bien que la relation donnant la sorption effective par rapport à la sorption apparente prend une forme beaucoup plus compliquée. Cependant, la relation précédente est toujours approximativement valable. En effet, d'après l'auteur précédent, la sorption de l'iodure semble être bien plus faible que celle de l'iode, comme nous le confirmerons par la suite. On peut alors, tant que la sorption d'iode ne devient pas considérable, donner une relation satisfaisante entre quantité effective et quantité réelle sorbées, en négligeant, comme nous l'avons déjà fait, la réduction de volume de la phase liquide occasionnée par la sorption simultanée de l'iode et de l'iodure.

En effet, on peut écrire :

$$Vc_2 = (V - V^0) c_2^0 + Q^0$$

Dans cette équation, V^0 représente le volume de l'eau non solvante qui, aux températures comprises entre 0° et 25°C, a sensiblement même valeur que le poids d'eau non solvante (E_{ns}).

Donc :

$$Q^0 = V(c_2 - c_2^0) + E_{ns} \cdot c_2^0$$

$$Q^0 = Q + E_{ns} \cdot c_2^0$$

et on arrive finalement, en rapportant à un gramme de cellulose sèche et en divisant par c_2^0 , à la même relation que précédemment, soit :

$$K^{\circ}_{(\text{réel})} = K_{(\text{apparent})} + \text{ENS} \quad (7)$$

Toutefois, la quantité ENS n'étant pas accessible à l'expérimentation directe, notre étude, dans le système complexe ici débattu, sera faite en considérant les valeurs apparentes (et non réelles) des taux de sorption d'iode par l'échantillon cellulosique étudié.

MODE OPERATOIRE ADOPTE -

Notre préoccupation première étant de nous donner un mode opératoire tenant compte des conditions exigées pour qu'un état d'équilibre soit atteint, les constatations suivantes ont été enregistrées au préalable. La sorption d'iode est très rapide à la température ambiante. Elle varie avec le degré d'ioduration (r) de la solution d'essai et avec la température. Une agitation douce, de temps à autre, du milieu de réaction suffit à assurer la reproductibilité des taux de sorption mesurés à l'équilibre des échanges.

En conséquence, le mode opératoire suivant a été adopté. Dans un erlen de 100 ml muni d'un bouchon rodé en verre, on met en présence une prise d'essai de 4 g de cellulose avec 50 ml de solution. Après une légère agitation de quelques minutes, le flacon est placé dans un bain thermostaté à la température choisie d'où on l'en retirera de temps en temps pour l'agiter à la main. Au bout de 24 heures (pour les essais à 25°C), le surnageant sera prélevé et mis à décanter dans un tube long et étroit, bouché à l'émeri, ceci afin de favoriser la sédimentation des particules de cellulose en suspension. Après quelques minutes, le surnageant est devenu parfaitement limpide et le prélèvement à doser peut être effectué. Le tube à décantation sera naturellement maintenu à la température de la mesure. La teneur initiale en iode sera déterminée sur un flacon témoin (contenant la même quantité de solution, mais sans cellulose) soumis au même mode opératoire que le flacon contenant le mélange d'essai.

D'après la formule de calcul, la précision de Q/p dépend uniquement de celle de w_2 et w_2° ; une précision de l'ordre de 1 pour 1000 suffit généralement pour obtenir une reproductibilité des mesures de Q/p à 1 % près ; c'est l'ordre de grandeur moyen de l'erreur rencontrée dans nos résultats expérimentaux.

Cas particulier des solutions d'iode diluées, peu ou pas iodurées. Les dosages des solutions d'iode dont la concentration est inférieure à N/100 ont demandé une mise au point particulière. Ils ont été effectués soit par titrimétrie classique à l'hyposulfite (comme les dosages des solutions plus concentrées), soit aussi par potentiométrie, mais en ayant soin d'ajouter, quel que soit le procédé choisi, de l'iodure de potassium au prélèvement à doser (de façon que c_{KI} soit au moins égal à 0,02 M dans la solution en fin de dosage), ceci afin de stabiliser l'iode et d'augmenter la sensibilité du virage.

Le temps de contact a été ramené ici à une heure seulement et les prélèvements sont faits directement dans le flacon d'essai, tout transvasement dans un tube intermédiaire provoquant une baisse sensible du titre en iode. Enfin, la consommation chimique d'iode par la cellulose, traitée dans le chapitre suivant, prend une importance relative (par rapport à la sorption) qui s'accroît avec la dilution des solutions iodées et elle doit donc être particulièrement soignée.

II - ESSAIS PRELIMINAIRES

IODE CONSOMME PAR REACTION CHIMIQUE AVEC LA CELLULOSE -

Mise en évidence. - Si dans un flacon d'essai contenant le papier Whatman n° 1 en contact avec une solution d'iode, on dose celle-ci à même le flacon avec une solution d'hyposulfite jusqu'à disparition de la coloration bleue donnée par l'amidon ajouté en fin de dosage, on constate que, si la solution est assez diluée et peu iodurée, on ne retrouve pas tout l'iode contenu dans la solution mise en contact. Il y a donc de l'iode consommé de façon irréversible par la cellulose, par suite d'une réaction chimique dont nous essaierons de préciser la nature après l'analyse des résultats enregistrés. Signalons que la désorption de l'iode par la solution d'hyposulfite ajoutée est rapide ; la fin de la réaction de dosage est atteinte lorsque la coloration bleue donnée par l'indicateur ne reparaît plus après agitation violente (sur appareil) pendant plusieurs minutes du flacon contenant le mélange d'essai. En outre, la détermination de l'iode consommé a été trouvée parfaitement reproductible dans des essais conduits de la même manière.

La présence d'un iode irrécupérable par désorption avec l'hyposulfite introduirait une erreur dans l'estimation de l'iode sorbé effectivement, si l'on n'en tenait pas compte dans le mode de calcul. Il y aura lieu, en effet, de déduire de la valeur Q/p obtenue par la formule donnant la sorption apparente la quantité d'iode consommée chimiquement par un gramme de cellulose, qui ne saurait être comptée comme iode sorbé. Précisons que si la solution d'essai est insuffisamment iodurée, il faudra, pour que tout l'iode désorbable soit dosé, ajouter de l'iodure de potassium à la fin de la réaction de dosage de façon que sa concentration dans la phase liquide à la fin du titrage ne soit pas inférieure à 0,02 M. Cette concentration minimale nécessaire en KI a été déduite à la suite d'essais préalables visant à déterminer les meilleures conditions de dosage d'iode en solution très diluée.

Avant d'aller plus loin dans l'étude expérimentale de la sorption d'iode par la cellulose Whatman, il convenait donc de situer la valeur de la quantité de cet iode chimiquement transformé et sa variabilité en fonction de divers paramètres. Disons tout de suite que les mesures porteront essentiellement sur des solutions diluées, voire très diluées, qui permettent une estimation plus précise de l'iode irrécupérable. Lorsque la concentration en iode s'accroît dans la solution étudiée, la quantité d'iode non désorbable devient rapidement inférieure à l'erreur produite sur la détermination de la quantité d'iode présente dans la solution avant la mise en contact, et n'est, en conséquence, plus décelable.

Rappelons encore que par solution d'iode normale ($N = 1$) nous entendons une solution contenant 126,92 g/l d'iode, tandis qu'une solution d'iode molaire ($M = 1$) en contient $2 \times 126,92$ g/l, la molécule d'iode étant diatomique. De plus, nous exprimerons la concentration en iodure de potassium soit en molarité, soit le plus souvent par le rapport r de la concentration de KI (exprimée en molarité) à la concentration en iode de la solution (exprimée également en molarité).

Résultats.— Le tableau suivant montre la variation, en fonction des conditions d'étude, de la quantité d'iode irrécupérable par désorption avec une solution d'hyposulfite ; cette quantité, désignée par la lettre x , est exprimée en mg d'iode irrécupérable par gramme de cellulose sèche.

TABLEAU I

Variation de la consommation chimique d'iode
par la cellulose Whatman avec les conditions d'étude

Conditions d'Etude		x = iode irrécupérable exprimé en mg d'iode par gramme de cellulose sèche
Conditions de référence	Iode M/200 (r = 16) t = 25°C contact 24 h 4 g cellulose pour 50 ml solution	x = 0,13 x = 0,12 x = 0,13 x = 0,14
Facteur temps	contact 2 h 1/2	x = 0,05 x = 0,06
Facteur température	t = 0,5°C	x = 0,06 x = 0,07
Facteur concentration en iode	$C_{I_2} = M/4$	non décelable
Facteur degré d'ioduration	r = 4 r = 8 r = 160	x = 0,31 x = 0,38 x = 0,36 x = 0,25 x = 0,25 x = 0,04 x = 0,04
Dessiccation préalable à 105°C pendant 48 h		x = 0,22 x = 0,22

Dans le tableau II nous avons considéré l'influence sur la quantité x de la concentration en iode de solutions de même degré d'ioduration ($r = 8$), pour des temps de contact de 24 h et 72 h ; nous donnons également l'influence de la quantité de cellulose mise en oeuvre.

TABLEAU II

Suite de l'étude de la variation de x
(iode irrécupérable en mg/g de cellulose sèche)
avec les conditions d'étude

Conditions d'étude Solutions d'essai	$t = 25^{\circ}\text{C}$ contact 24 h 4 g échantillon 50 ml solution	$t = 25^{\circ}\text{C}$ <i>contact 72 h</i> 4 g échantillon 50 ml solution	$t = 25^{\circ}\text{C}$ <i>contact 72 h</i> 2 g échantillon 50 ml solution
Iode $\frac{M}{100}$ ($r = 8$)	$x = 0,24$ $x = 0,25$	$x = 0,38$ $x = 0,36$	$x = 0,19$
Iode $\frac{M}{200}$ ($r = 8$)	$x = 0,25$ $x = 0,25$	$x = 0,38$ $x = 0,41$	$x = 0,18$
Iode $\frac{M}{500}$ ($r = 8$)	$x = 0,24$ $x = 0,24$	$x = 0,39$ $x = 0,39$	$x = 0,20$
Iode $\frac{M}{1000}$ ($r = 8$)	$x = 0,23$ $x = 0,24$	$x = 0,38$ $x = 0,39$	$x = 0,19$

Dans les tableaux précédents on peut voir que la quantité x varie constamment avec le temps de contact. Il était donc important de savoir si, pour un système donné, on pouvait atteindre une valeur limite pour x lorsque le système est laissé plusieurs jours en contact. Les résultats inscrits dans le tableau III obtenus à 25°C avec une solution M/200 en iode ($r = 8$) font apparaître que les quantités d'iode consommées tendent vers une valeur limite atteinte au bout de 8 jours environ.

TABLEAU III

Temps de contact	1 jour	3 jours	6 jours	8 jours	10 jours
x	0,25	0,38	0,47	0,55	0,53
	0,25	0,41	0,47	0,53	0,52

Essais d'interprétation. - Les résultats expérimentaux montrent que la quantité d'iode irrécupérable est indépendante de la concentration en iode à degré d'ioduration égal, mais varie fortement en sens inverse de celui-ci ; elle diminue (à peu près de moitié) lorsque la température passe de 25° à 0,5°C, toutes les autres conditions étant identiques par ailleurs, et double sensiblement de valeur quand le papier Whatman est préalablement desséché pendant 48 h à 105°C ; elle augmente rapidement avec le temps pour tendre ensuite vers une valeur limite atteinte au bout de plusieurs jours (8 à 10 jours dans le cas du système étudié dans le tableau précédent) ; enfin, comme il est montré dans les deux dernières colonnes du tableau II, la quantité d'iode irrécupérable est proportionnelle à la quantité de cellulose mise en oeuvre.

Un tel comportement, significatif d'une réaction chimique, est à mettre principalement sur le compte d'une réaction d'oxydation entre la cellulose et l'iode de la solution en contact, la macromolécule cellulosique possédant un très faible pouvoir réducteur lié à la présence du groupement hémiacétal terminal.

En effet, l'équilibre entre la forme aldéhydrique du glucose et la structure hémia-cétal est déplacé en faveur de la première, en présence d'un agent oxydant, si l'hydroxyle porté par le C_1 n'est pas bloqué par formation d'acétal ; le glucose possède donc un pouvoir réducteur, c'est ainsi qu'il réduit la liqueur de Fehling. Toutefois, la cellulose manifeste des propriétés réductrices nettement moins accentuées, car les longues molécules qui la constituent ne possèdent chacune qu'un seul groupement hémia-cétal, situé à l'une de leurs extrémités, et, de ce fait, non engagé dans l'enchaînement covalent par réaction d'acétalisation avec la fonction alcool portée par le C_4 du segment adjacent (Figure, page 5).



Ceci explique que la cellulose, même non dégradée, consomme de petites quantités d'iode. En milieu alcalin, on définit même un *indice d'iode* : c'est le nombre de millilitres d'iode décimormal consommés par un gramme de cellulose ; l'indice d'iode permet donc de calculer le degré de polymérisation moyen, si l'on admet que le reste de la chaîne est non altéré et ne consomme pas d'iode.

Dans ces conditions, et sur la base d'un poids moléculaire moyen, voisin de 500 000, chiffre généralement adopté pour l' α -cellulose de coton, la quantité d'iode nécessaire pour oxyder un gramme de papier Whatman serait de l'ordre de 0,5 mg. Il est frappant de constater que c'est une valeur de cet ordre de grandeur que l'on a obtenue en déterminant la quantité maximale d'iode consommée (Tableau III). Il semble donc bien que la majeure partie de l'iode "irré récupérable" ait servi à oxyder l'échantillon et on peut penser que si on laisse la réaction se poursuivre pendant le temps nécessaire pour que la quantité d'iode consommée atteigne une valeur limite, celle-ci serait la même quelles que soient les conditions d'étude. En conséquence, la température ou le degré d'ioduration de la solution n'interviennent que sur la vitesse d'oxydation, tandis que le chauffage prolongé à 105°C augmente légèrement l'oxydabilité de la cellulose, vraisemblablement par rupture des longues chaînes.

A noter que TANZAWA (⁴²) n'a pas observé de consommation d'iode par oxydation de la cellulose. Il est vrai que la réaction d'oxydation est très lente et la quantité d'iode consommée, très faible ; mais cela s'explique surtout par le fait que l'auteur japonais utilisait de fortes concentrations en iodure de potassium. Il en a donc conclu que la baisse de concentration en iode de la solution d'essai était occasionnée uniquement par l'adsorption de l'iode.

Incidence de la quantité d'iode irrécupérable sur la mesure de la quantité d'iode sorbée — Dans la plupart des solutions étudiées, l'iode chimiquement transformé sera négligeable par rapport à l'iode réversiblement sorbé. Puisque les mesures de Q/p sont reproductibles à 1 % près, il ne sera pas tenu compte des témoins de consommation d'iode tant que leur incidence dans l'estimation de l'iode sorbé sera largement inférieure à 1 %. Dans le cas contraire (essentiellement le cas des solutions d'iode diluées, peu ou pas iodurées, où le rapport de x à Q/p peut atteindre un fort pourcentage), la détermination de Q/p sera faite en retranchant x du deuxième membre de l'équation (1). On aura donc :

$$Q/p = \frac{1}{p(1 - w_2')} (Sw_2 - (S + P - p) w_2') - x \quad (8)$$

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LA SORPTION D'IODE —

A première vue, la sorption d'iode est très rapide. Quelques minutes paraissent suffire pour atteindre l'équilibre, en accord avec ce que nous savons déjà par divers travaux.

Pour notre part, les résultats suivants, obtenus à 25,0°C avec une solution initiale 0,035 M en I_2 et 0,280 M en KI ($r = 8$), montrent bien que l'équilibre est atteint au bout de quelques minutes (Tableau IV).

TABLEAU IV

Temps (en heures)	0,25	1	4	24	72
Q/p	18,25 18,19	18,13 18,40	18,26 18,38	18,35 18,45	18,22 18,40

Dans de nombreux essais, les valeurs de Q/p déterminées pour des temps de contact nettement différents (2 h et 24 h) ont toujours été trouvées comparables -aux erreurs d'expérience près- quelle que soit la composition en iode et en iodure de la solution d'essai.

Cependant, qu'advient-il pour des temps de contact très longs ? D'après certains auteurs, la sorption de l'iode dans les régions amorphes est quasi instantanée, mais se fait plus lentement dans les régions dites cristallines. Ces dernières ne seraient pas réfractaires à la sorption d'iode, elles se différencieraient seulement des premières par une cinétique différente à l'égard du phénomène considéré, donc par une différence de réactivité dans le temps.

Il est évident que si l'on observait une lente évolution de la sorption avec le temps, il ne serait pas douteux que le processus affecterait les régions cristallines. Une étude cinétique a donc été faite avec des temps de contact compris entre 24 et 504 heures (Tableau V) ; la température était de $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, et la solution d'essai avait la composition suivante : 0,035 M en I_2 et 0,280 M en KI ($r = 8$).

TABLEAU V

Temps en heures	24 h	48 h	96 h	168 h	240 h	336 h	432 h	504 h
Q/p	20,22	20,12	20,14	20,16	20,13	20,23	20,28	20,23
	20,19	20,04	20,14	20,16	20,41	20,28	20,21	20,23

Les résultats obtenus font apparaître une parfaite constance des valeurs de Q/p quel que soit le temps de contact ; la courbe de vitesse se réduit donc à une droite parallèle à l'axe des temps.

L'expérience suivante, menée parallèlement à la précédente, avec la même solution d'essai et pour les mêmes temps de contact, traite de la cinétique à $0,5^{\circ}\text{C}$, avec mise en contact initiale à température ambiante, voisine de 20°C , ce qui facilite l'expérimentation (Tableau VI).

TABLEAU VI

Temps en heures	18 h	24 h	48 h	96 h	168 h	240 h	336 h	432 h	504 h
Q/p	25,33	25,97	27,12	27,20	27,35	27,74	27,75	27,77	27,81
	25,46	25,64	27,05	27,30	27,43	27,66	27,72	27,67	27,81

On voit qu'à $0,5^{\circ}\text{C}$ l'équilibre est retardé ; les valeurs de Q/p ne semblent se stabiliser qu'au bout de 10 jours de contact, mais déjà, au bout de 48 h, les valeurs obtenues sont très près de celles mesurées à l'équilibre. Aussi, sauf mention contraire, tous nos essais à $0,5^{\circ}\text{C}$ seront faits avec des temps de contact de 72 heures. A noter que le titre en iode de la solution $0,035\text{ M}$ utilisée n'a pas subi d'altération sensible avec le temps à $0,5^{\circ}\text{C}$ aussi bien qu'avec $20,0^{\circ}\text{C}$.

Les résultats rapportés dans le tableau VII montrent que, même si au moment de la mise en contact, le flacon contenant l'échantillon et la solution d'essai ($0,035\text{ M}$ en I_2 et contenant 50 g/l de KI) à introduire sont déjà à $0,5^{\circ}\text{C}$, l'équilibre n'est pas rapidement atteint comme c'est le cas aux températures ambiantes (Tableau IV).

TABLEAU VII

Temps en heures	1 h	6 h	24 h	48 h	86 h
Q/p	27,75	28,25	28,47	28,69	28,87
	27,68	28,22	28,59	28,65	28,81

REVERSIBILITE DE LA SORPTION D'IODE -

La sorption, si elle est de nature physique, est un phénomène d'équilibre réversible ; donc, pour un même état final, les quantités d'iode sorbées mesurées à l'équilibre doivent être identiques, quel que soit le mode opératoire utilisé pour aboutir à cet état. Les essais suivants ont pour objet de vérifier la réversibilité de la sorption iodée. La désorption de l'iode préalablement sorbé a été obtenue soit en augmentant la température du milieu de réaction, soit en diluant celui-ci avec de l'eau.

1/ Désorption par élévation de température.

Essai 1. - Dans une série de flacons contenant 4 g de cellulose Whatman chacun, on ajoute 50 ml d'une solution d'iode 0,035 M ($r = 8$) ; au bout d'une heure de contact à 25°C, les mesures faites sur deux d'entre eux ont donné :

$$Q/p = 18,21$$

$$Q/p = 18,36$$

Les flacons restants sont placés dans un bain thermostaté à $43,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ et on détermine les quantités d'iode restant sorbé en fonction du temps (le bouchon rodé des flacons est légèrement siliconé). Le tableau VIII montre que le nouvel équilibre est atteint après 48 h.

TABLEAU VIII

Temps en heures	24	48	72	96
Q/p	12,82	12,49	12,49	12,55
	12,86	12,50		12,26

Essai 2. - Solution utilisée : iode 0,025 M, $c_{KI} = 35$ g/l.

a) Q/p mesuré à 25,0°C après 20 h de contact : Q/p = 14,00

Q/p = 14,12

b) Q/p mesuré à 0,5°C après 17 h de contact : Q/p = 20,98

Q/p = 21,01

c) Q/p mesuré après 17 h à 0,5°C, plus 3 h à

25°C :

Q/p = 14,31

Q/p = 14,22.

On peut voir que les mesures de Q/p effectuées selon les conditions d'expérience a) et c), où l'état final est le même, sont sensiblement identiques bien que l'état final n'ait pas été obtenu de la même façon. La désorption est rapide puisque, d'après les conditions c), 3 h seulement ont suffi pour passer de l'état d'équilibre b) à l'état d'équilibre a), bien que la quantité d'iode restituée à la solution est importante (le tiers environ de l'iode préalablement sorbé).

2/ Désorption par dilution de la solution.

Même solution que celle utilisée dans l'essai 2 précédent : iode 0,025 M $c_{KI} = 35$ g/l.

a) Au temps t_0 , on a mis en contact 4 g de cellulose avec 25 ml d'eau + 50 ml de solution iodo-iodurée :

Q/p mesuré au temps $t_0 + 20$ h { 9,64
9,64

b) Au temps t_0 , on a mis en contact 4 g de cellulose avec 50 ml de solution iodo-iodurée ; puis au temps $t_0 + 3$ h, on a ajouté 25 ml d'eau :

Q/p mesuré au temps $t_0 + 20$ h { 10,68
10,61

c) Au temps t_0 , on a mis en contact 4 g de cellulose avec 50 ml de solution iodo-iodurée ; puis, au temps $t_0 + 17$ h, on a ajouté 25 ml d'eau :

Q/p mesuré au temps $t_0 + 20$ h { 12,65
12,78

d) Au temps t_0 , on a mis en contact 4 g de cellulose avec 50 ml de solution iodo-iodurée ; il n'a pas été ajouté d'eau :

Q/p mesuré au temps $t_0 + 20$ h { 14,00
14,12

En a), b) et c), on a le même état final au moment des mesures : les chiffres donnant Q/p sont cependant assez éloignés, c'est que la désorption par dilution n'est pas aussi rapide que celle produite par élévation de la température.

INFLUENCE DE LA PROPORTION CELLULOSE/SOLUTION DANS LE MELANGE REACTIONNEL =

Voici (Tableau IX) les résultats obtenus pour Q/p et K lorsqu'on met 50 ml de solution 0,05 M en iode ($r = 8$) en contact pendant 24 h à 25°C avec des quantités différentes de cellulose Whatman ($P = p$ (poids de cellulose sèche) + e (eau d'hydratation de l'échantillon))

TABLEAU IX

Poids P de cellulose en contact	Q/p	$K = \frac{Q/p}{c_2^0}$
2,0 g	28,08	2,408
	28,20	2,422
4,0 g	26,39	2,459
	26,51	2,472
6,0 g	24,96	2,558
	24,69	2,522

Les valeurs de Q/p varient en sens inverse du poids de cellulose en contact, ce qui était prévisible puisque la concentration d'équilibre diminue avec la quantité de cellulose mise en oeuvre.

INFLUENCE DE LA PROPORTION CELLULOSE-SOLUTION



La légère augmentation de la valeur de K avec la quantité de papier en contact se comprend aisément lorsqu'on sait que l'iode sorbé augmente avec le degré d'ioduration r de la solution ; or, lorsqu'on modifie le rapport cellulose/Solution, la concentration en KI varie relativement peu par rapport à la concentration en iode. Si bien que le fait d'avoir des quantités croissantes de papier en contact a pour effet d'augmenter le degré d'ioduration de la solution à l'équilibre et donc d'obtenir des taux de sorption K croissants.

Donc, les isothermes construites avec des solutions de même degré d'ioduration ou de concentration en KI constante, mais avec des quantités différentes de cellulose, seront légèrement décalées, comme il est montré sur la figure 2 (p.69), dans laquelle nous donnons les isothermes établies à 25°C avec des solutions de degré d'ioduration $r = 8$ et des prises d'essai de cellulose respectivement égales à 2, 4 et 6 grammes. Par contre, les valeurs de Q/p et de K ne changent pas si, à des prises d'essai de cellulose différentes, on ajoute des volumes de solution qui leur sont proportionnels.

Il était donc nécessaire de fixer la quantité de papier qui sera mise en contact avec 50 ml de solution. En tenant compte des contraintes expérimentales et du fait qu'on a intérêt à augmenter p pour améliorer la sensibilité de la mesure, nous avons choisi 4,0 g pour P.

LAVAGE ET DESSICCATION PREALABLE DE LA CELLULOSE D'ESSAI -

Il n'a pas été trouvé de différences dans la sorption d'iode dans le cas où la cellulose Whatman est utilisée telle qu'elle est livrée dans le commerce et dans celui où elle a été lavée au préalable à l'eau distillée déminéralisée. Voici les résultats obtenus à 25°C avec une solution 0,035 M en iode ($r = 8$) :

$$\text{Cellulose non lavée} : \begin{cases} Q/p = 18,35 \\ Q/p = 18,28 \end{cases}$$

$$\text{Cellulose lavée} : \begin{cases} Q/p = 18,11 \\ Q/p = 18,33 \end{cases}$$

De même, la dessiccation préalable à 105°C pendant 48 h est sans incidence notable sur les résultats de sorption d'iode (Tableau X).

TABLEAU X

Influence de la dessiccation préalable de la cellulose Whatman
sur les taux de sorption mesurés à 25°C

Composition de la solution utilisée	K (cellulose non desséchée)	K (cellulose desséchée)
Iode 0,005 M (r = 8)	2,395 ; 2,405	2,42
Iode 0,0125 M (r = 32)	3,73 ; 3,725	3,77
Iode 0,025 M (r = 8)	2,60 ; 2,60	2,64 ; 2,64
Iode 0,025 M (r = 16)	3,07 ; 3,07	3,09
Iode 0,025 M (r = 128)	4,30 ; 4,30	4,32
Iode 0,1 M (r = 4)	1,805 ; 1,795	1,82
Iode 0,2 M (r = 2)	1,29 ; 1,29	1,305
Iode 0,25 M (r = 2)	1,285	1,285 ; 1,28
Iode 0,25 M (r = 4)	1,535	1,535 ; 1,535
Iode 0,25 M (r = 8)	1,805	1,82 ; 1,825
Iode 0,25 M (r = 16)	1,975	1,975 ; 1,985

UTILISATIONS DE SOLUTIONS IODO-iodurees A DIFFERENTS pH ~

Les solutions aqueuses iodo-iodurées contiennent essentiellement l'espèce I_3^- peu sensible à la variation du pH du milieu aqueux de dissolution, du moins tant que celui-ci est acide, neutre ou peu alcalin. Mais elles contiennent aussi des espèces d'iode oxygénées qui, elles, sont influencées par le pH. Il était donc intéressant de connaître la variation de la sorption d'iode avec le pH de la solution d'essai. Nous laisserons de côté, pour le moment, le cas des solutions aqueuses d'iode sans iodure, et nous n'utiliserons pas des solutions trop alcalines, car on assiste alors à la disparition de l'iode par suite de sa transformation en hypoïdite.

Les mesures de sorption effectuées (Tableau XI) n'ont montré aucune influence du pH du milieu. Cela renforce l'hypothèse selon laquelle l'iode serait sorbé sous la forme I_3^- (obtenu en présence d'iodure), cet ion complexe étant en équilibre d'oxydo-réduction avec l'ion I^- ($I_3^- + 2 e \rightleftharpoons 3 I^-$), peu influencé par le pH en milieu acide ou légèrement alcalin.

TABLEAU XI

Sorption d'iode mesurée à différents pH de la solution d'essai

Solution utilisée : Iode 0,025 M, KI 0,2 M ($r = 8$) ;

Température : 25°C

pH de la solution d'essai	2,07	2,46	3,16	3,98	4,13	5,97	6,85	8,35
Q/p	13,40	13,30	13,35	13,40	13,40	13,42	13,36	13,41
	13,35	13,24	13,35	13,42	13,40	13,43	13,32	13,10

III - ISOTHERMES DE SORPTION D'IODE

Etant donné l'influence constamment observée dans nos expériences du degré d'ioduration r de la solution d'essai sur la sorption d'iode par la phase cellulosique en contact, étant donné aussi la grande confusion qui règne dans la littérature en ce qui concerne le rôle de ce facteur primordial, nous avons procédé à l'établissement des isothermes des deux manières suivantes :

- a) Variation de la concentration en iode et en iodure des solutions d'essai de façon à maintenir dans ces solutions, pour chaque isotherme, un rapport molaire $\frac{\text{iodure}}{\text{iode}}$ (r) constant ;
- b) Variation de la concentration en iode de la solution d'essai à concentration fixe en iodure.

Les résultats enregistrés en utilisant des solutions de degré d'ioduration constant sont résumés dans les tableaux XII (25,0°C) et XIII (0,5°C), et les isothermes qui en découlent sont représentées par les figures 3 et 4 respectivement. (Pages 80 et 81).

La comparaison de l'ordre de grandeur des taux de sorption obtenus à 25° et à 0,5°C avec des solutions de même degré d'ioduration fait ressortir que la sorption d'iode est notablement plus importante à la température la plus basse. D'autre part, à une même température, les taux de sorption mesurés à la même concentration d'équilibre augmentent avec le degré d'ioduration ; cela se traduit mieux sur les figures 3 et 4, les isothermes, dépendant du degré d'ioduration des solutions utilisées, forment un faisceau à une température donnée.

TABLEAU XII

Résultats à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ obtenus à partir de solutions d'essai
de degré d'ioduration r constant

	c_2^0 (moyenne)	Q/p (moyenne)	$K = \frac{Q/p}{c_2^0}$
$r = 2$	0,239 1,096 1,099 1,661 2,773 5,567 5,581 5,591 11,205 22,66 40,105 44,63 57,17 57,58 57,62 111,42	0,205 1,63 1,59 2,51 4,33 9,28 9,20 9,06 18,13 33,00 53,54 57,58 73,91 74,05 72,40 125,35	0,86 1,485 1,445 1,51 1,56 1,665 1,65 1,62 1,62 1,455 1,335 1,29 1,29 1,285 1,255 1,125
$r = 4$	0,200 1,224 2,744 5,455 5,461 10,965 22,12 28,00 55,80 56,605 56,955 86,15	0,24 2,20 5,35 11,13 11,05 21,00 39,58 47,27 83,25 86,76 84,00 116,64	1,20 1,795 1,95 2,04 2,025 1,915 1,79 1,69 1,49 1,53 1,475 1,355
$r = 8$	0,209 0,427 1,055 1,066 1,587 2,602 2,635 5,184 5,317	0,35 0,78 2,34 2,47 3,79 6,36 6,66 13,34 13,27	1,675 1,83 2,22 2,315 2,39 2,445 2,53 2,57 2,495

TABLEAU XII (Suite)

	c_2^0 (moyenne)	Q/p (moyenne)	$K = \frac{Q/p}{c_2^0}$
$r = 8$	7,446	18,45	2,475
	10,650	25,32	2,375
	21,56	46,48	2,155
	26,975	54,88	2,035
	37,975	73,71	1,94
	38,44	75,70	1,96
	38,655	73,29	1,905
	52,935	99,00	1,87
	55,32	99,52	1,80
	55,585	100,23	1,805
	84,035	141,32	1,68
	113,015	173,64	1,535
$r = 16$	0,218	0,47	2,165
	0,441	1,00	2,275
	1,096	2,82	2,575
	2,557	7,79	3,045
	2,568	7,63	2,97
	5,095	15,43	3,03
	5,141	15,32	2,98
	10,495	29,22	2,785
	21,37	52,75	2,47
	38,21	82,68	2,165
	54,60	113,62	2,08
$r = 32$	1,485	5,33	3,59
	2,452	9,13	3,725
	5,010	17,72	3,54
	9,705	31,50	3,245
	26,294	70,12	2,605
$r = 64$	4,878	19,27	3,95
	12,611	41,92	3,325
$r = 128$	1,379	6,73	4,88
	4,776	20,61	4,315
	6,000	24,80	4,135
	6,023	24,43	4,055
$r = 256$	2,855	14,51	5,085
$r = 512$	1,278	7,99	6,25
	1,337	8,35	6,245

TABLEAU XIII

Résultats à $0,5^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ obtenus à partir de solutions d'essai
de degré d'ioduration r constant

	c_2 (moyenne)	η/p (moyenne)	$K = \frac{\eta/p}{c_2}$
$r = 2$	0,500	1,29	2,58
	2,029	5,95	2,93
	5,153	15,09	2,93
	10,581	27,04	2,555
	27,343	58,31	2,133
	55,803	102,42	1,835
$r = 4$	0,485	1,80	3,71
	1,970	7,43	3,77
	5,018	17,32	3,45
	10,367	31,73	3,06
	26,860	66,765	2,485
	26,976	65,21	2,42
	55,133	112,41	2,04
$r = 8$	0,480	2,00	4,17
	1,879	9,01	4,795
	1,902	8,71	4,58
	4,860	19,99	4,115
	10,110	35,82	3,54
	26,335	74,88	2,845
	26,451	73,31	2,77
	54,453	124,78	2,29
$r = 16$	0,435	2,45	5,63
	1,735	10,61	6,115
	4,564	23,65	5,18
	9,634	41,45	4,30
	25,646	83,42	3,25
	53,247	136,14	2,555

Ces tableaux montrent que, pour chaque isotherme, les taux de sorption (K) augmentent d'abord avec la concentration d'équilibre pour diminuer par la suite. Ce fait est mis davantage en évidence sur la figure 5, dans l'établissement de laquelle nous n'avons pris en considération que les résultats obtenus à 25°C à partir de solutions d'essai de degrés d'ioduration (r) égaux à 2, 4, 8 et 16, parce qu'ils sont beaucoup plus complets. Nous avons également, sur cette figure, limité à $c_2^0 = 12$ le domaine des concentrations d'équilibre afin de mieux observer la variation de K au voisinage de son maximum ; au-dessus de $c_2^0 = 12$, en effet, les tableaux XII et XIII montrent nettement que K diminue ensuite régulièrement quand c_2^0 augmente. On voit que K croît d'abord rapidement jusqu'à $c_2^0 = 2$ environ et qu'il évolue peu dans l'intervalle $2 < c_2^0 < 12$, pour lequel la loi de Henry est alors approximativement vérifiée. La valeur de la concentration d'équilibre qui permet d'obtenir $K_{\max}$ est ainsi difficile à préciser ; elle paraît se situer aux alentours de 7 pour l'isotherme I (r = 2), de 6 pour l'isotherme II (r = 4), de 4,5 pour l'isotherme III (r = 8) et de 3,5 pour l'isotherme IV (r = 16).

Donc, dans le cas qui nous intéresse, lorsque l'étude porte seulement sur des solutions suffisamment diluées pour qu'on observe un accroissement de K avec la concentration d'équilibre, l'isotherme est légèrement convexe par rapport à l'axe des concentrations (Fig. 6), la courbure changeant ensuite de sens dès que K commence à décroître. La partie convexe correspond à des solutions si diluées, qu'elle n'apparaît pas sur les figures 3 et 4. Dans ces dernières, les points figuratifs ont été obtenus à partir de solutions d'iode couramment utilisées en iodométrie (concentration variant entre N/100 et N/2), et les isothermes représentées ont, à première vue, une allure s'apparentant aux isothermes de Langmuir ou de Freundlich. C'est pourquoi nous avons essayé d'appliquer à nos résultats les équations d'adsorption proposées par ces auteurs.

Rappelons les formes linéaires de ces deux équations :

Langmuir :

$$\frac{c_2^0}{Q/p} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} c_2^0 \quad (k_1 \text{ et } k_2, \text{ constantes appropriées})$$

Freundlich :

$$\log Q/p = \log k + \frac{1}{n} \log c_2^0 \quad (k \text{ et } n, \text{ constantes appropriées})$$

Si les essais de linéarisation selon Langmuir ont été infructueux, par contre, la relation de Freundlich a été vérifiée aux deux températures (figures 7 et 8) lorsque la concentration d'équilibre est supérieure à celle donnant la valeur maximale du taux de sorption ; la formule de Freundlich (comme celle de Langmuir, d'ailleurs) impliquant une constante diminution de K quand c_2^0 augmente ($1/n < 1$) ne pouvait s'appliquer sur l'isotherme entière. Les figures 7 et 8 montrent que les droites obtenues sont à peu près parallèles ; les valeurs de l'exposant $1/n$ déduites sont de l'ordre de 0,82 pour les isothermes à 25°C, un peu plus faibles pour les isothermes à 0,5°C.

Nous avons également établi à 25°C des isothermes de sorption d'iode en utilisant des solutions de concentration constante en KI, 0,4 M, 1 M et 4 M respectivement (Figure 9). Les données obtenues (Tableau XIV) montrent que K diminue constamment lorsque c_2^0 augmente, ce qui était attendu puisque le degré d'ioduration r de la solution d'essai diminue quand son titre en iode augmente. Les essais de linéarisation de ces isothermes selon Freundlich (Figure 10) et selon Langmuir (Figure 11) ont néanmoins échoués, bien plus nettement dans le second cas que dans le premier. En fait, c'est encore la formule de Freundlich qui représente le mieux les isothermes des figures 3, 4 et 9, puisque la relation de Tenkin (variation linéaire de Q/p en fonction de $\log c_2^0$), également envisagée, caractérise moins nettement les isothermes de ces figures que la relation de Freundlich, mais beaucoup mieux cependant que la relation de Langmuir.

Le net échec enregistré dans l'application de l'équation de Langmuir à nos résultats expérimentaux semble indiquer que la sorption d'iode ne tend pas vers une valeur limite lorsque c_2^0 s'accroît ; en effet, dans cette équation, lorsque c_2^0 devient élevé, Q/p tend vers la valeur limite k_1/k_2 qui correspond à la saturation en iode de tous les sites disponibles. Existe-t-il une telle limite dans le cas de la sorption d'iode par la cellulose Whatman ? Pour le savoir, nous avons fait des essais avec des solutions saturées en iode et de teneur croissante en iode allant jusqu'à la quasi-saturation sans jamais obtenir de valeur limite pour Q/p , comme le montrent les résultats suivants enregistrés :

Solution initiale : $c_2 = 165,01$	Q/p obtenu : 226,40
$c_2 = 346,81$	Q/p obtenu : 316,39
$c_2 = 604,63$	Q/p obtenu : 354,86
$c_2 = 1473,00$	Q/p obtenu : 413,43
$c_2 = 1756,43$	Q/p obtenu : 439,03
	Q/p obtenu : 480,81

On notera toutefois que la cellulose arrive à sorber une quantité d'iode de l'ordre de la moitié de son propre poids.

TABLEAU XIV

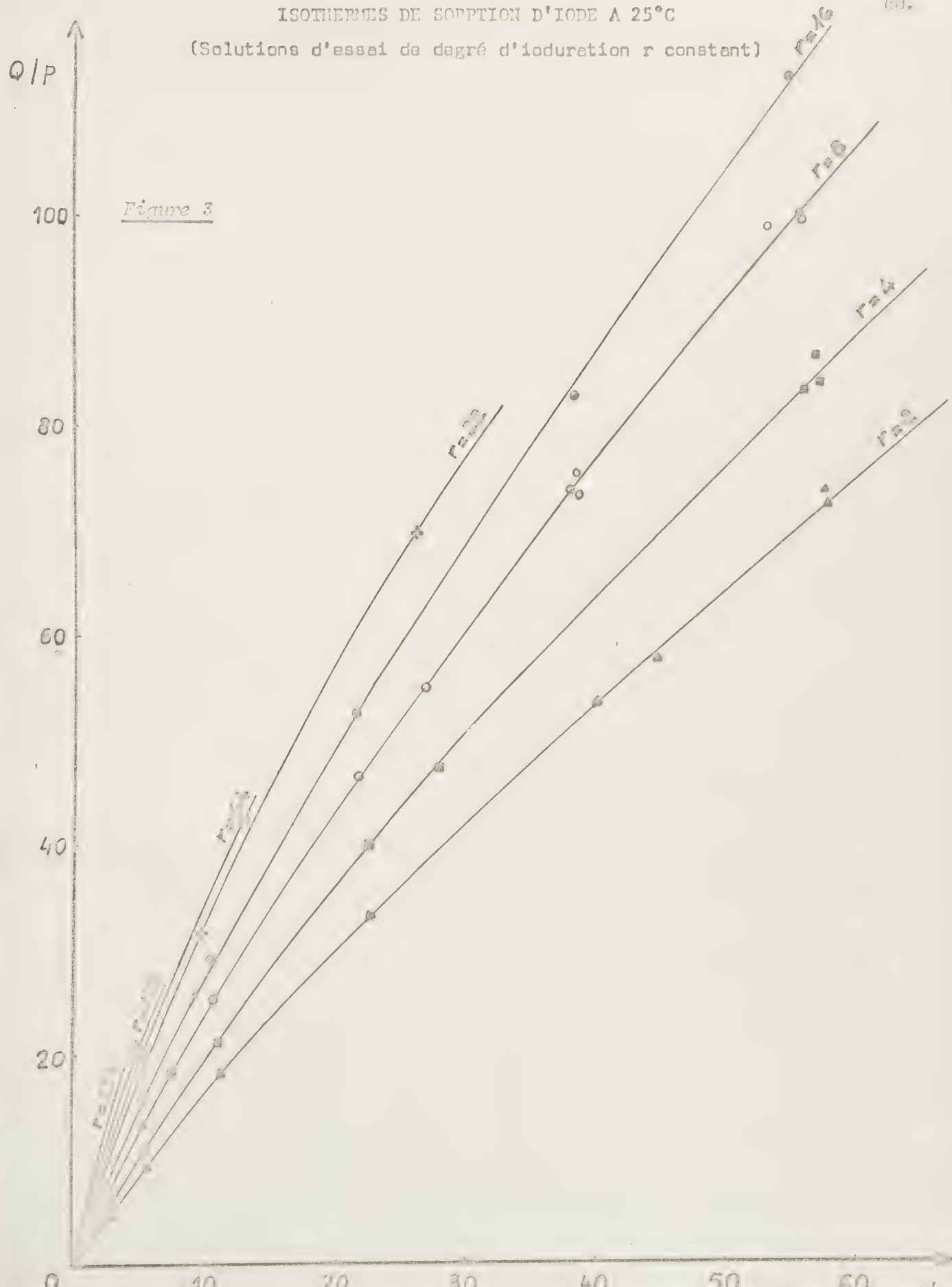
Résultats à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ obtenus à partir de solutions d'essai de concentration fixe en KI

	c_2 (moyenne)	Q/p (moyenne)	$K = \frac{Q \cdot p}{c_2}$
$c_{\text{KI}} = 0,4 \text{ M}$	2,452	9,13	3,725
	5,095	15,62	3,065
	10,658	25,54	2,395
	22,120	39,78	1,80
	44,628	57,58	1,29
$c_{\text{KI}} = 1,0 \text{ M}$	0,904	4,52	5,00
	2,335	10,30	4,41
	4,875	17,93	3,68
	10,194	29,74	2,92
	26,976	54,88	2,035
$c_{\text{KI}} = 4,0 \text{ M}$	55,804	83,25	1,49
	1,337	8,35	6,245
	2,854	14,52	5,085
	6,011	24,61	4,095
	12,611	41,92	3,325
	26,294	70,12	2,685
	54,600	113,62	2,08
	83,730	146,02	1,745
	113,015	173,64	1,535

ISOTHERMES DE SORPTION D'IODE A 25°C
(Solutions d'essai de degré d'ioduration r constant)

80.

Figure 3



/p ^

ISOTHERMES DE SORPTION D'IODE A 0,5°C

(Solutions d'essai de degré d'ioduration r constant)

81.

Figure 4

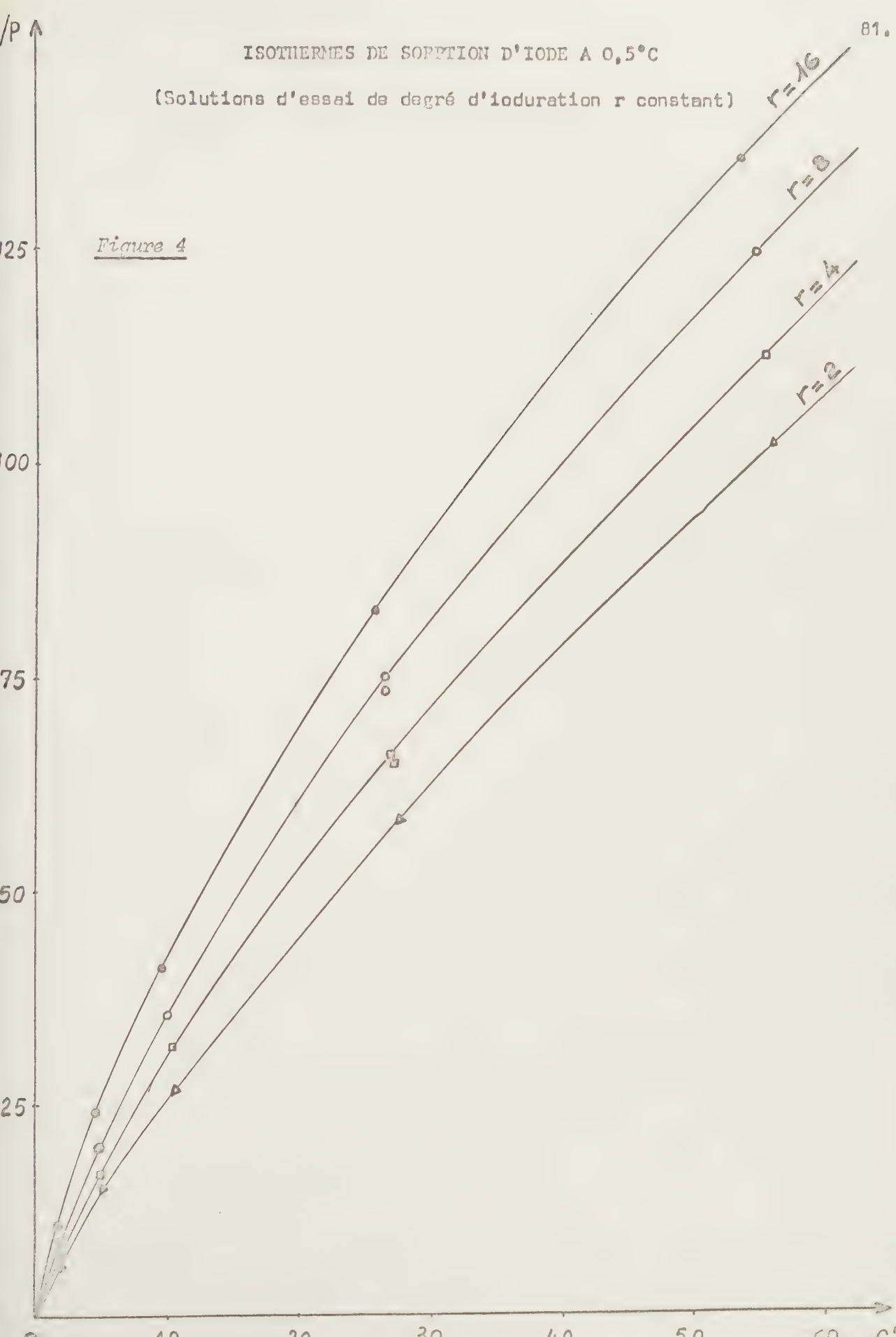


Figure 5

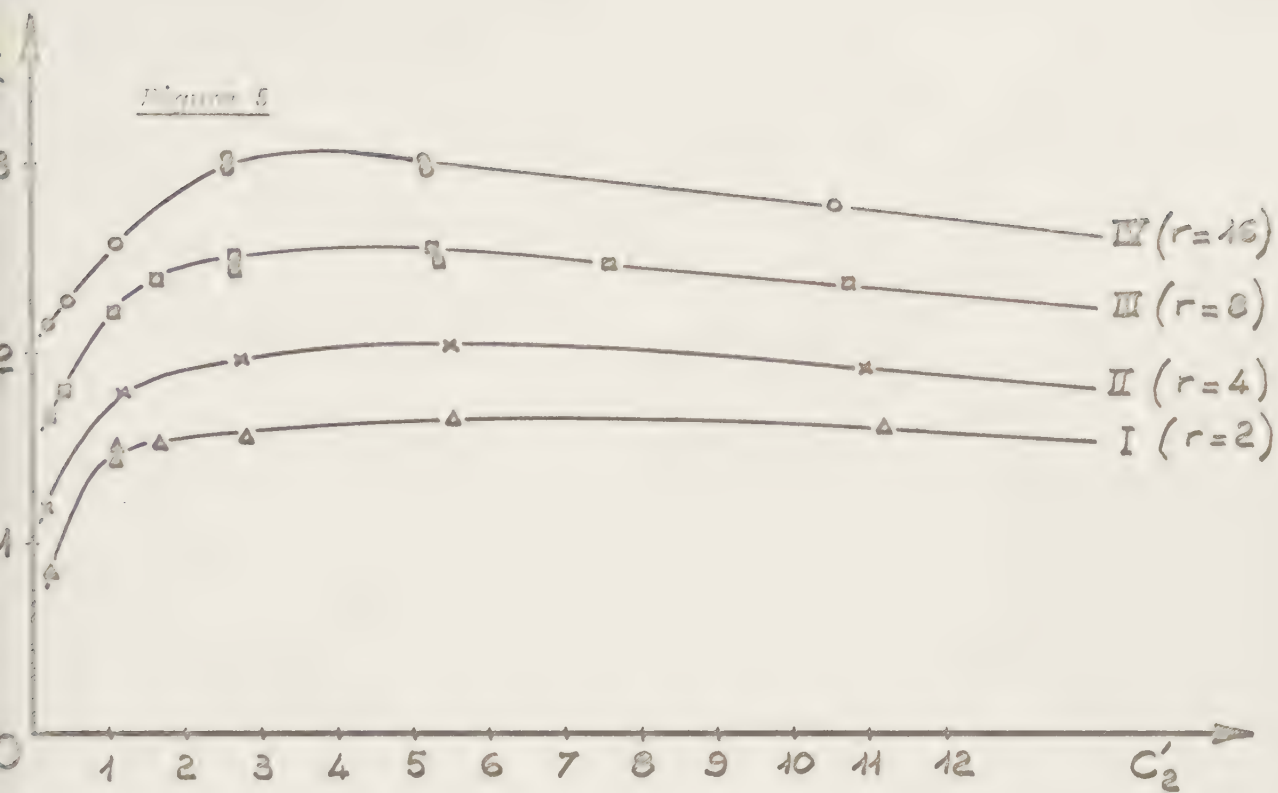
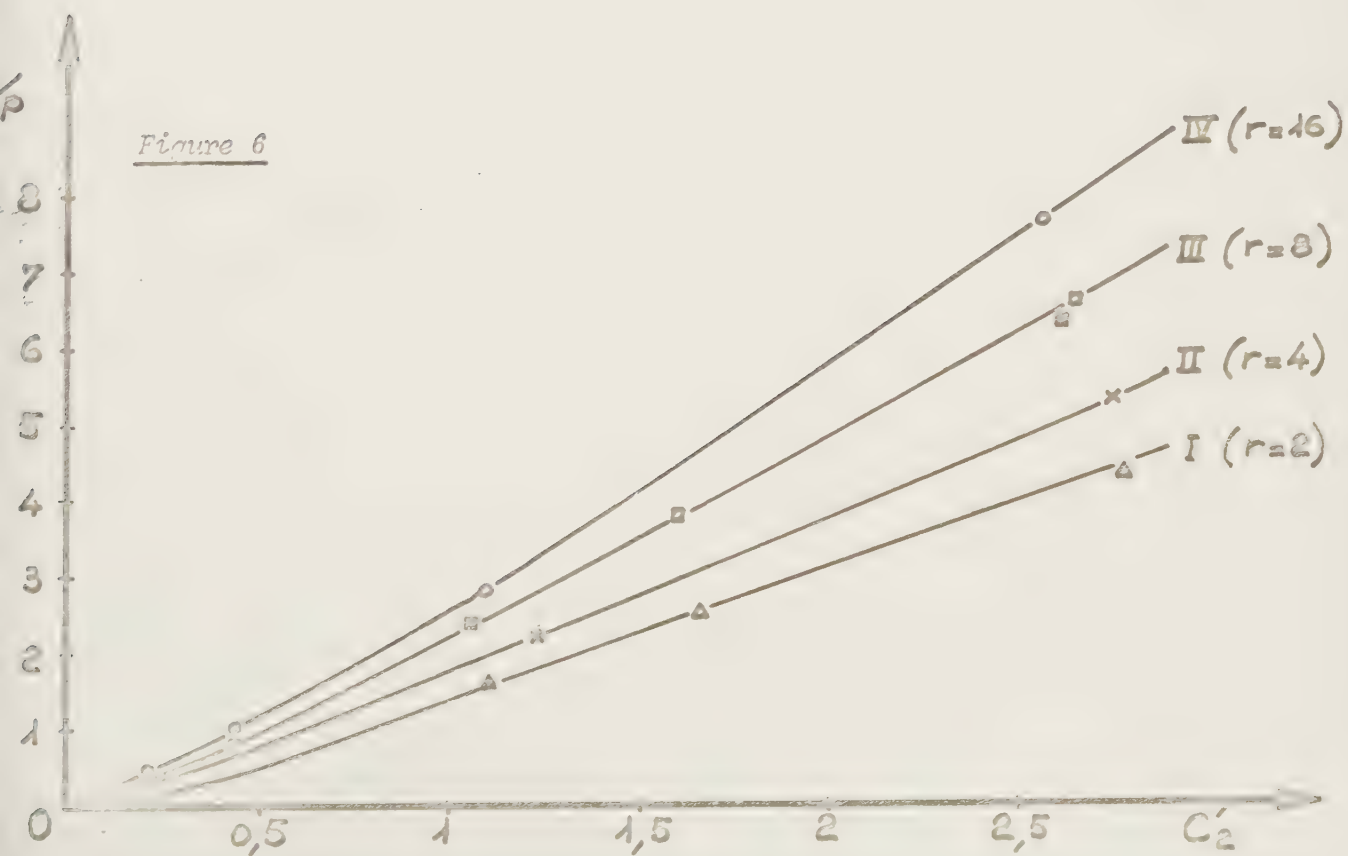
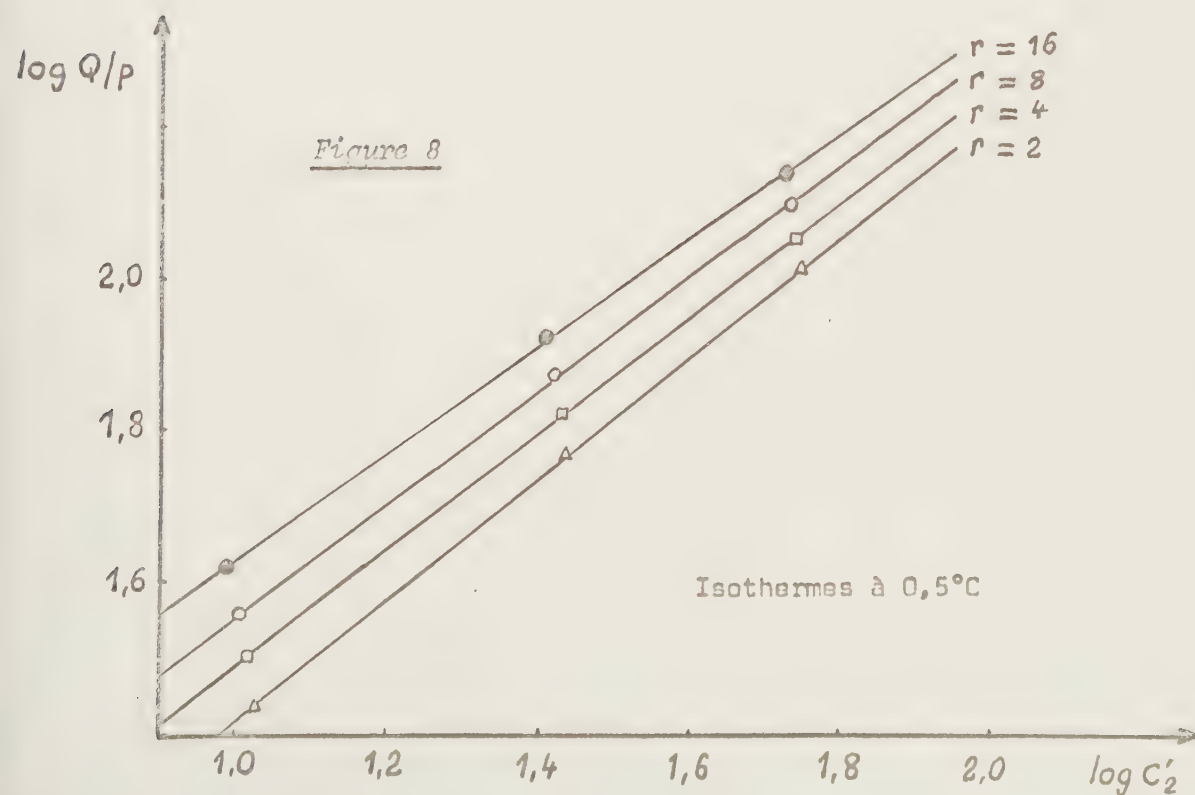
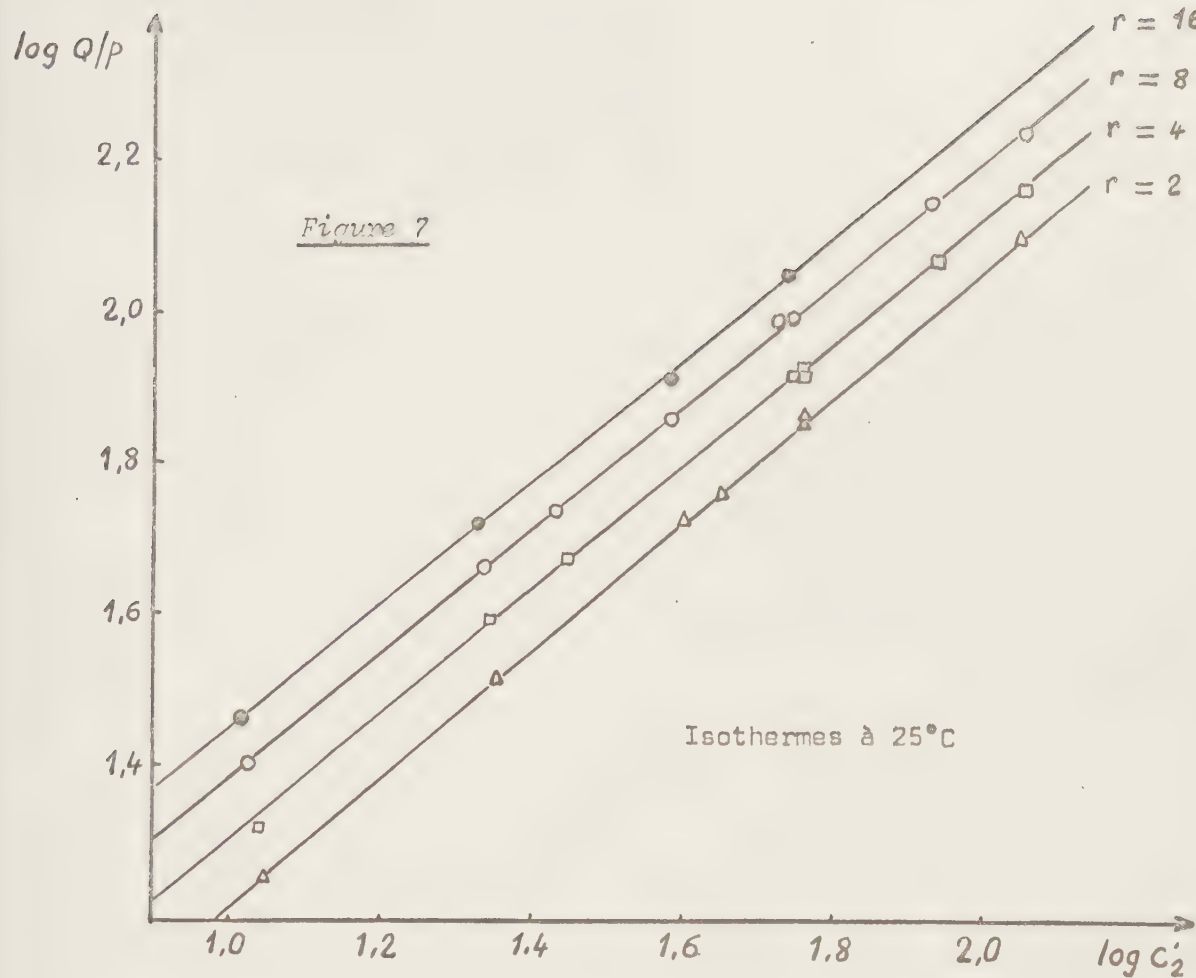


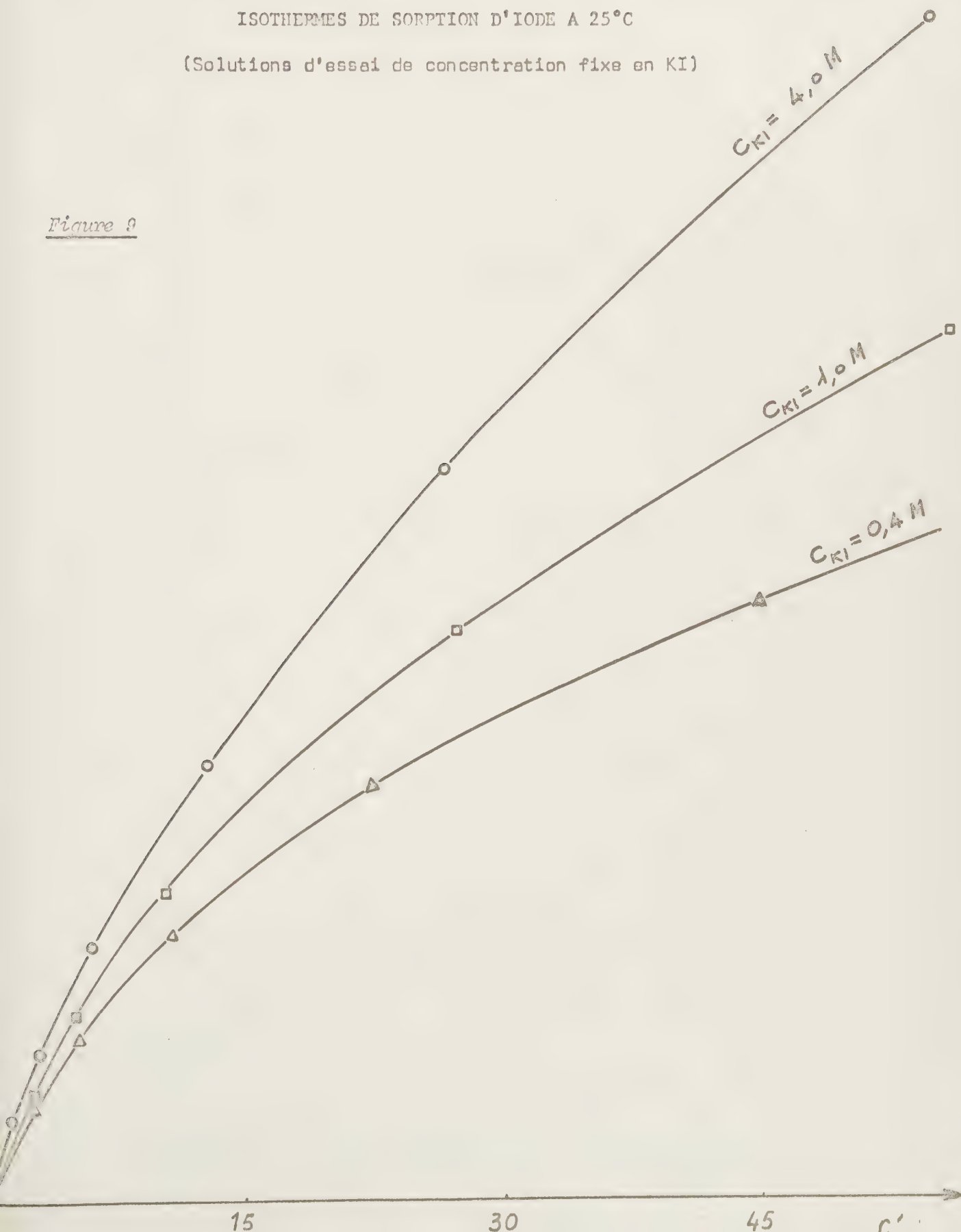
Figure 6

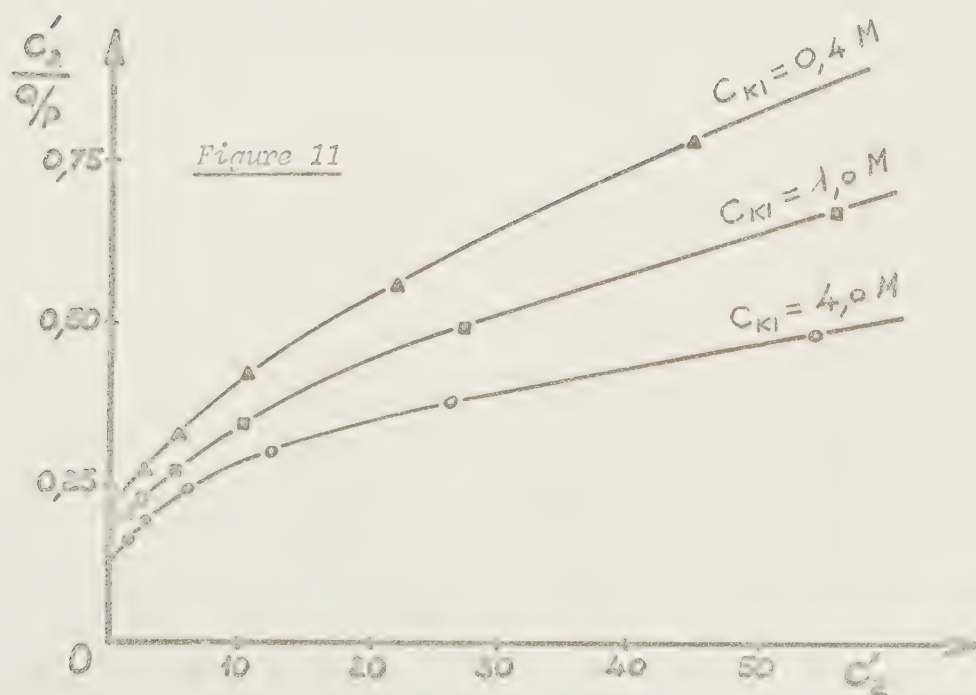
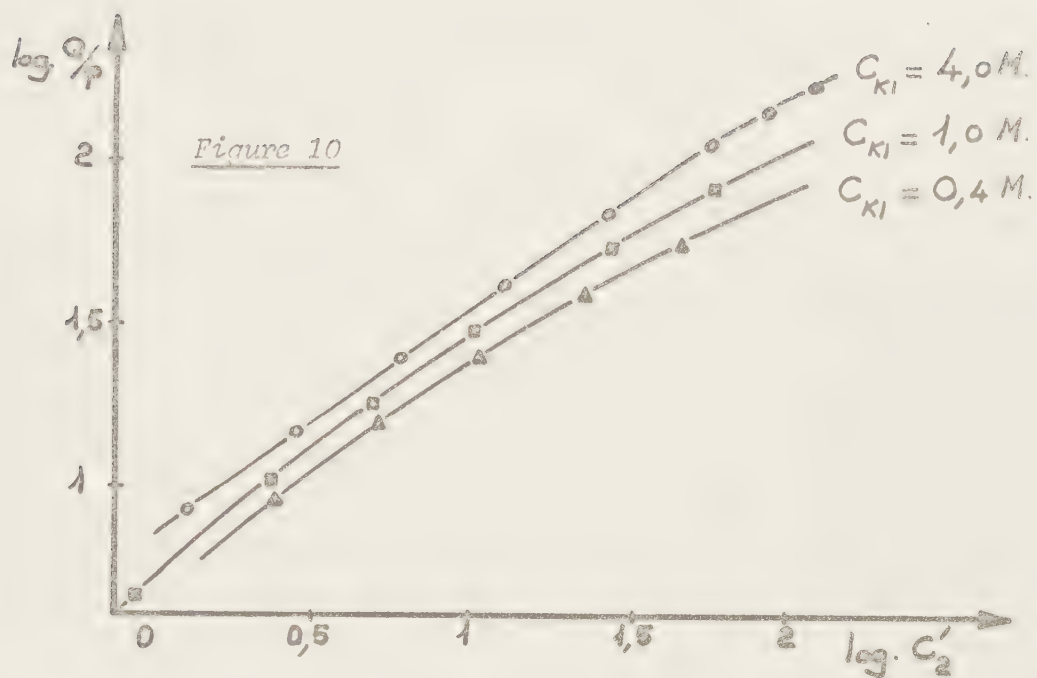



 $C'_2 = 10$
 $C'_2 = 100$

ISOTHERMES DE SORPTION D'IODE A 25°C

(Solutions d'essai de concentration fixe en KI)

Figure 9



IV - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IODURE DE POTASSIUM

En tant qu'anion d'un acide relativement faible, l'ion I^- tend à se coordonner facilement des molécules, celle de l'iode en particulier. Il en résulte pour l'iode une solubilité accrue dans tous les hydracides halogénés et les halogénures alcalins et alcalino-terreux. En solution dans l'acide iodhydrique, HI_3^- , abondamment formé, est ionisé au même degré que l'acide HI. En présence d'iodure de potassium, l'iode passe à l'état d'ions I^- conformément à l'équilibre bien connu : $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3^-$. La combinaison de l'iode avec l'ion I^- entraîne un accroissement de volume de $60,3 \text{ cm}^3$ par mole d'iode dissoute dans la solution d'iodure ; le phénomène est accompagné d'une absorption de chaleur assez mal connue.

L'ion I^- est incolore. L'ion I_3^- paraît jaune brunâtre aux faibles concentrations ; aux plus fortes concentrations, il est bleu noir presque opaque, mais rouge foncé en couche mince. La mobilité de l'ion I_3^- est inférieure (de moitié environ) à celle de l'ion I^- . Nous donnons ci-dessous quelques nombres relatifs à la solubilité de l'iode à 25°C , exprimée en millimolécules au litre, dans des solutions de KI représentées à l'aide de la même unité.

KI	I_2	$r = KI/I_2$
26,76	14,68	1,822
106,3	55,4	1,922
333	175	1,903
1300	980	1,326
1790	1565	1,144
2440	2510	0,972
2690	3045	0,883
3590	5075	0,707
5170	8500	0,608

On voit qu'on arrive finalement à un rapport moléculaire KI/I_2 égal à 0,608, correspondant à une composition globale intermédiaire entre KI_4 et KI_5 et à une teneur en iode qui est près de 7000 fois supérieure à celle que dissoudrait l'eau pure. Dans ces conditions, l'iode est certainement en grande partie combiné et tout porte à admettre, qu'au moins dans les liquides de composition moyenne, il se trouve principalement à l'état d'ions I_3^- .

Les constantes d'équilibre

$$K = \frac{c_{KI} \cdot c_{I_2}}{c_{KI_3}} \quad \text{et} \quad K' = \frac{c_{I^-} \cdot c_{I_2}}{c_{I_3^-}}$$

ont été déterminées par plusieurs auteurs ; elles varient assez rapidement avec la température et, contrairement à la loi d'action de masse, avec la concentration des solutions, sans qu'on ait donné de cette anomalie une explication suffisante. Il est dès lors délicat de déduire de ces constantes "d'équilibre" la chaleur de formation de l'ion complexe, qui serait de l'ordre de grandeur suivant :



Il a été vu, dans le chapitre traitant des travaux antérieurs, que la plupart des auteurs s'accordent à reconnaître que la concentration en iodure de potassium est sans influence notable sur le degré de sorption d'iode par les fibres cellulosiques. Ces mêmes auteurs pensent néanmoins que l'iode est sorbé sous la forme I_3^- . ANGELESCU et MIRCESCU (³⁷) étaient arrivés aux mêmes conclusions en ce qui concerne le système iode-amidon. A priori, si, comme il y a tout lieu de le croire, l'iode est fixé sur le polysaccharide en tant qu'ion triiodure, on devrait s'attendre à ce que, pour une solution de concentration d'iode donnée, les taux de sorption mesurés varient dans le même sens que le degré d'ioduration de cette solution. Dans ce cas, en effet, on voit que l'accroissement du rapport I^-/I_2 déplace l'équilibre $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ dans le sens de la formation de l'ion I_3^- , ce qui ne peut que favoriser sa sorption ultérieure. En outre, il a été trouvé que le gonflement aqueux de la cellulose était sensiblement accru lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'iodure de potassium.

Pour notre part, nous avons constaté une nette influence, dans le sens attendu, de l'iodure de potassium sur les mesures de sorption d'iode. Les faisceaux d'isothermes représentés sur les figures 3, 4 et 9 montrent, en effet, que le taux de sorption croît nettement avec le degré d'ioduration (ou avec la concentration en KI) des solutions utilisées. Pour étudier de façon plus précise l'influence de c_{KI} , nous avons mesuré, à 25° et à 0,5°C, les quantités d'iode sorbées par la cellulose en contact avec des solutions de diverses concentrations en iode à différents degrés d'ioduration (Tableaux XV et XVI).

TABLEAU XV

Influence sur la sorption d'iode du degré d'ioduration r des solutions d'essai
Résultats à 25,0 ± 0,1°C

c_{I_2}	c_{KI}	$r = \frac{c_{KI}}{c_{I_2}}$	Q/p	$\frac{Q/p}{c_2'}$	$\frac{Q/p}{c_2}$
0,001 M	0	0	0,111	0,47	0,445
"	0,002 M	2	0,206	0,86	0,795
"	"	2	0,200	0,835	0,775
"	0,005 M	5	0,304	1,31	1,19
"	"	5	0,305	1,31	1,19
"	0,008 M	8	0,350	1,675	1,435
"	"	8	0,337	1,635	1,395
"	0,016 M	16	0,470	2,15	1,86
"	"	16	0,473	2,17	1,87
0,0075 M	0,015 M	2	2,62	1,585	1,39
"	"	2	2,51	1,51	1,33
"	0,06 M	8	3,82	2,41	2,00
"	"	8	3,76	2,37	1,97
"	0,24 M	32	5,32	3,575	2,80
"	"	32	5,35	3,61	2,81
"	0,96 M	128	6,73	4,88	3,54
"	"	128	6,73	4,88	3,54
"	3,84 M	512	7,97	6,23	4,20
"	"	512	8,01	6,27	4,22

TABLEAU XV (Suite)

c_{I_2}	c_{KI}	$r = \frac{c_{KI}}{c_{I_2}}$	Q/p	$\frac{Q/p}{c_2'}$	$\frac{Q/p}{c_2}$
0,025 M	0,05 M	2	9,28	1,665	1,465
"	"	2	9,28	1,665	1,465
"	0,1 M	4	11,15	2,045	1,76
"	"	4	11,13	2,04	1,76
"	0,2 M	8	13,27	2,495	2,09
"	"	8	13,27	2,495	2,09
"	0,4 M	16	15,44	3,03	2,43
"	"	16	15,43	3,03	2,43
"	0,8 M	32	17,70	3,54	2,78
"	"	32	17,74	3,54	2,78
"	1,6 M	64	19,28	3,95	3,04
"	"	64	19,27	3,95	3,035
"	3,2 M	128	20,62	4,315	3,25
"	"	128	20,60	4,315	3,25
0,1 M	0,2 M	2	33,03	1,47	1,305
"	"	2	32,96	1,47	1,305
"	0,4 M	4	39,68	1,805	1,57
"	"	4	39,48	1,795	1,56
"	0,8 M	8	46,68	2,155	1,845
"	"	8	46,28	2,155	1,845
"	1,6 M	16	52,75	2,47	2,075
0,25 M	0,5 M	2	74,23	1,285	1,17
"	"	2	74,22	1,28	1,17
"	1,0 M	4	87,21	1,535	1,375
"	"	4	87,21	1,535	1,375
"	2,0 M	8	101,62	1,82	1,60
"	"	8	101,71	1,825	1,60
"	3,0 M	12	109,00	1,975	1,72
"	"	12	109,33	1,985	1,72
"	4,0 M	16	113,94	2,09	1,795
"	"	16	113,29	2,07	1,785
0,5 M	1,0 M	2	125,35	1,125	1,00
"	2,0 M	4	150,17	1,335	1,19
"	"	4	149,50	1,335	1,185
"	4,0 M	8	174,02	1,54	1,37
"	"	8	173,25	1,53	1,37

TABLEAU XVI
Résultats à $0,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$

c_{I_2}	c_{KI}	$r = \frac{c_{KI}}{c_{I_2}}$	Q/p	$\frac{Q/p}{c_2'}$	$\frac{Q/p}{c_2}$
0,01 M	0,02 M	2	6,35	3,13	2,51
"	"	2	6,40	3,16	2,53
"	0,04 M	4	7,85	4,02	3,085
"	"	4	7,63	3,875	3,00
"	0,08 M	8	9,07	4,825	3,55
"	0,16 M	16	10,75	6,23	4,26
"	"	16	10,61	6,12	4,21
0,125 M	0,25 M	2	58,20	2,13	1,83
"	"	2	58,42	2,135	1,84
"	0,5 M	4	65,21	2,42	2,045
"	"	4	65,76	2,445	2,06
"	1,0 M	8	74,88	2,84	2,34
"	"	8	73,31	2,775	2,295
"	2,0 M	16	83,36	3,25	2,615
"	"	16	83,48	3,255	2,615
0,25 M	0,5 M	2	101,81	1,82	1,60
"	1,0 M	4	113,95	2,07	1,785
"	"	4	112,88	2,045	1,77
"	2,0 M	8	124,46	2,285	1,945
"	"	8	125,11	2,30	1,96
"	4,0 M	16	136,10	2,555	2,145
"	"	16	136,18	2,555	2,145

Les résultats rapportés dans ces tableaux font apparaître une augmentation constante de Q/p avec l'augmentation de la concentration en iodure de la solution, laquelle, pour des raisons de commodité, sera représentée ici par le rapport r des concentrations moléculaires en KI et I_2 ; en fait, un examen plus approfondi montre que Q/p s'accroît d'une quantité sensiblement constante chaque fois que r double de valeur. Il y a donc une relation linéaire entre Q/p et $\log r$, de la forme $Q/p = A + B \log r$, dans laquelle A est une constante mesurée par extrapolation de la droite à $\log r = 0$ ($r = 1$), et B , pente de la droite, représente l'intensité de l'action du degré d'ioduration r de la solution.

La linéarité de la variation isotherme de Q/p en fonction de $\log r$ a été vérifiée de façon assez satisfaisante pour toutes les solutions d'iode mentionnées dans les tableaux précédents. Cependant, étant donné les ordres de grandeur très différents des valeurs de Q/p obtenues avec les diverses solutions d'iode utilisées, nous avons dû, pour réunir tous les résultats expérimentaux sur une même figure, considéré non pas Q/p , mais $\frac{Q/p}{c_2}$ (c_2 , concentration initiale en iode en mg par ml de solution, étant indépendant de la teneur en iodure de la solution). $\frac{Q/p}{c_2}$ est donc une mesure du rapport de la quantité d'iode sorbée à la quantité d'iode introduite ; les valeurs de $\frac{Q/p}{c_2}$ sont données dans la dernière colonne des tableaux XV et XVI.

La variation linéaire s'écrit donc maintenant :

$$\frac{Q/p}{c_2} = a + b \log r$$

et les relations suivantes ont été dégagées :

$$\begin{array}{lcl} \text{t} = 25,0^\circ\text{C} & \text{Solution } I_2 \text{ } 0,001 \text{ M} : & \frac{Q/p}{c_2} = 0,37 + 1,223 \log r \\ & & \frac{Q/p}{c_2} \\ & \text{Solution } I_2 \text{ } 0,0075 \text{ M} : & \frac{Q/p}{c_2} = 1,08 + 1,156 \log r \\ & & \frac{Q/p}{c_2} \\ & \text{Solution } I_2 \text{ } 0,025 \text{ M} : & \frac{Q/p}{c_2} = 1,16 + 1,070 \log r \\ & & \frac{Q/p}{c_2} \\ & \text{Solution } I_2 \text{ } 0,100 \text{ M} : & \frac{Q/p}{c_2} = 1,06 + 0,839 \log r \end{array}$$

$$\text{Solution I}_2 \text{ } 0,250 \text{ M} : \frac{C_2}{C_1} = 0,96 + 0,698 \log r$$

$$\text{Solution I}_2 \text{ } 0,500 \text{ M} : \frac{C_2}{C_1} = 0,82 + 0,606 \log r$$

$$t = 0,5^\circ\text{C} \quad \text{Solution I}_2 \text{ } 0,010 \text{ M} : \frac{C_2}{C_1} = 1,94 + 1,877 \log r$$

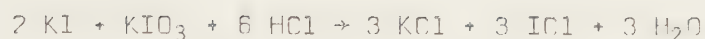
$$\text{Solution I}_2 \text{ } 0,125 \text{ M} : \frac{C_2}{C_1} = 1,50 + 0,922 \log r$$

$$\text{Solution I}_2 \text{ } 0,250 \text{ M} : \frac{C_2}{C_1} = 1,41 + 0,606 \log r$$

On voit tout de suite que le coefficient b diminue constamment avec l'augmentation de la concentration en iode de la solution initiale. L'effet de l'iodure de potassium est donc d'autant plus sensible (relativement) que la concentration en iode est plus faible. Ce fait est traduit de façon plus suggestive sur les figures 12 et 13, où sont représentées les pentes de ces différentes droites, ainsi que les points expérimentaux dont elles découlent. Pour cela, on a porté en ordonnées la différence $\left(\frac{C_1}{C_2} - a\right)$ au lieu de $\frac{C_1}{C_2}$, afin d'éviter le chevauchement des droites et de clarifier ainsi la représentation graphique des différentes pentes. Sur ces figures, on peut se rendre compte que la linéarité des points expérimentaux est souvent remarquable. La variation de K en fonction de $\log r$ peut également être considérée comme linéaire, mais de façon beaucoup plus approximative.

Les relations dégagées pour les solutions $0,25 \text{ M}$ en I_2 à 25° et à $0,5^\circ\text{C}$ montrent que l'influence du degré d'ioduration sur la sorption est plus sensible à 25°C ($b = 0,698$) qu'à $0,5^\circ\text{C}$ ($b = 0,606$) par suite surtout du déplacement vers la droite de l'équilibre $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ avec l'augmentation de la température.

Afin de mieux préciser le rôle de KI , nous avons mesuré à 25° l'adsorption d'iodure simultanément à l'adsorption d'iode. La concentration en iodure d'une solution iodo-iodurée était déterminée en utilisant l'iodate de potassium comme réactif titrant. En milieu fortement chlorhydrique ($3,5$ à 4 N à la fin de la réaction, l'iodate donne lieu aux réactions suivantes



La fin de la réaction est marquée par la disparition de la coloration rose de l'iode libre dans la phase organique insoluble (CCl_4 ou CHCl_3) ajoutée au milieu réactionnel. La reproductibilité est de l'ordre de 1 à 2 %. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

Quantités en mg d'ions I^- et d'iode (chiffres entre parenthèses) adsorbés par g de cellulose sèche. (Contact 24 h)

à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

KI	Sans iode	I_2 0,005M	I_2 0,01 M	I_2 0,025M	I_2 0,05 M	I_2 0,1 M	I_2 0,25 M
0,01 M	- 0,14	- 0,12 (2,09)					
0,025 M	- 0,15	- 0,12 0,03 (2,37)					
0,05 M	- 0,23	0,08 0,02 0,41 0,08 (2,70)		2,98 3,04 (9,78)			
0,1 M	0,03	0,31 0,58 (3,07)	0,43 1,00 (5,70)	3,92 3,80 (11,48)			
0,25 M	0,54 0,71 0,77	1,67 1,51 (3,58)		4,98 5,03 (14,26)	8,11 8,73 8,05 8,26 (23,00)	13,56 13,37 (35,88)	
0,5 M	2,12 2,12		4,63 (7,61)	7,14 (15,87)	11,14 10,82 (25,65)	16,69 15,00 (41,69)	27,34 27,76 (73,83)

à $0,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

KI	Sans iode	I ₂ 0,005M	I ₂ 0,01 M	I ₂ 0,025M	I ₂ 0,05 M	I ₂ 0,1 M	I ₂ 0,25 M
0,25 M	2,31 2,61			13,82 13,60 (33,12)			

On remarque que :

1/ Dans une série de solutions de concentration constante en iodure de potassium les quantités d'iodure fixées augmentent avec la sorption de l'iode.

2/ Dans une série de solutions de concentration en iode constante, les quantités d'iode et d'iodure sorbées augmentent avec le degré d'ioduration de la solution.

3/ La rétention d'iodure en milieu iodé est toujours supérieure à la rétention d'iodure en l'absence d'iode, et ce, d'autant plus que la concentration en iode est plus élevée.

4/ Contrairement à ce qu'avaient observé *ANGELESCU* et *MIRCESCU* (³⁷) avec l'amidon, la cellulose fixe l'iodure lorsque le milieu d'imprégnation ne contient pas d'iode ; les valeurs négatives obtenues pour la sorption apparente de l'iodure caractérise la prédominance de la sorption aqueuse lorsque le sel est présent dans la solution à de faibles concentrations.

Le fait que, même en absence d'iode, l'iodure manifeste une tendance à se fixer sur la cellulose gêne considérablement l'évaluation de la quantité d'iodure entraînée par l'iode au cours de sa sorption. La connaissance de cette quantité est cependant précieuse pour déterminer la (ou les) forme (s) sous laquelle (lesquelles) l'iode est sorbé et, le cas échéant, la proportion de chacune de ces formes dans le substrat cellulosique.

Toutefois, si on considère uniquement des solutions iodo-iodurées suffisamment concentrées, la détermination de la quantité des ions I^- qui ont quitté la solution est plus précise. De plus, cette quantité est grande par rapport à celle mesurée avec une solution de même concentration en iode, mais exempte d'iodure ; alors l'incidence de la sorption propre de I^- sur l'évaluation de l'iodure entraîné par l'iode est atténuée, et le rapport des quantités d'iodure sorbées (en mg d'ions I^-) à celles d'iode (en mg également) tend vers $1/3$; l'iode étant diatomique, le rapport moléculaire I^-/I_2 des quantités d'iodure et d'iode sorbées est voisin de $2/3$.

Signalons enfin que ce rapport est obtenu avec une meilleure reproductibilité si on tient compte dans l'estimation de l'iodure entraîné par l'iode de la correction due à l'iodure sorbé lorsqu'il est seul à la même concentration, bien que cette correction soit critiquable, la concentration en ions I^- libres diminuant fatalement lorsqu'on ajoute de l'iode au milieu de la réaction, du fait de la formation des ions I_3^- .

On obtient alors, pour ce rapport moléculaire, les valeurs moyennes suivantes (à $25^\circ C$) :

KI	I_2 0,01 M	I_2 0,025 M	I_2 0,05 M	I_2 0,1 M	I_2 0,25 M
0,05 M		0,66			
0,1 M		0,67			
0,25 M		0,61	0,67	0,71	
0,5 M	0,66	0,63	0,69	0,66	0,69

Il est à remarquer que ce rapport est le même que celui trouvé par les auteurs roumains sur l'amidon (³⁷). De même, les essais à $0,5^\circ C$ ont également donné une valeur de l'ordre de $2/3$.

Nous avons également effectué à 25,0°C des mesures de sorption d'iode en utilisant des solutions de concentration variable en KI, saturées en iode. Les résultats suivants ont été enregistrés :

Solution initiale	Q/p	c_2'	K
$c_{KI} = 0,02675 \text{ M}$ } $r = 1,85$	5,08	3,248	1,564
$c_{I_2} = 0,01447 \text{ M}$	5,05	3,250	1,554
$c_{KI} = 0,333 \text{ M}$ } $r = 1,9155$	53,5	39,97	1,338
$c_{I_2} = 0,17385 \text{ M}$	53,5	39,97	1,338
$c_{KI} = 1,3 \text{ M}$ } $r = 1,333$	202,7	232,0	0,874
$c_{I_2} = 0,9753 \text{ M}$	205,4	231,8	0,886
$c_{KI} = 2,44 \text{ M}$ } $r = 0,973$	317,0	611,8	0,518
$c_{I_2} = 2,507 \text{ M}$			

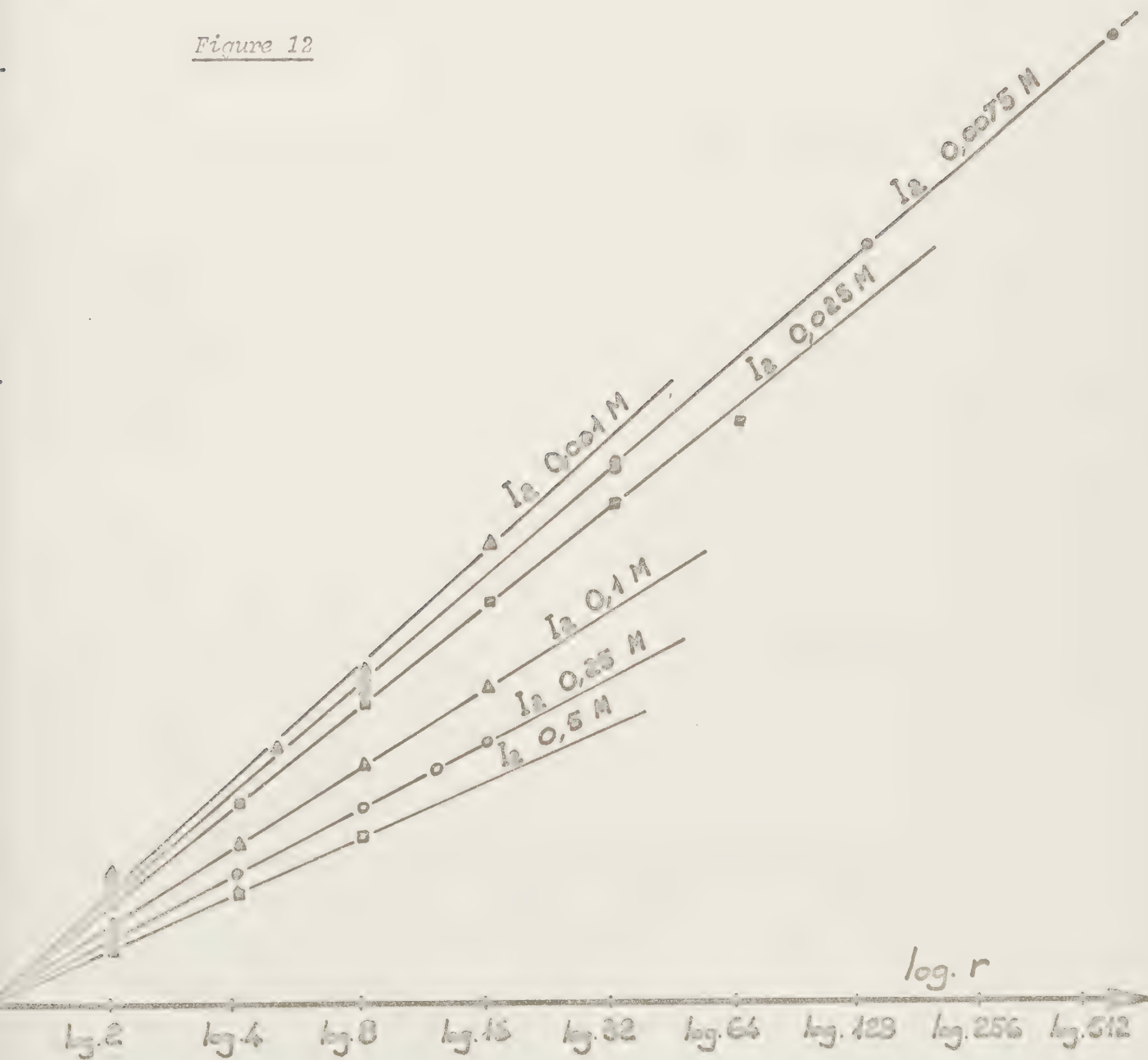
Enfin, terminons ce paragraphe en faisant état de quelques essais visant à étudier le comportement des ions K^+ au cours de la sorption de l'iode. Lorsque la cellulose Whatman est immergée dans une solution contenant uniquement de l'iode de potassium, la concentration des ions K^+ dans la solution est peu modifiée par cette immersion ; au contraire, on assiste à une diminution sensible de la concentration initiale en ions K^+ quand la cellulose est immergée dans une solution contenant $I_2 + KI$ et la sorption du potassium varie parallèlement à celle de l'iode. Bien que le dosage du potassium, effectué au photomètre de flamme, soit peu précis, ce fait est nettement mis en évidence lorsqu'on se place dans des conditions favorables, comme le montrent les résultats suivants, obtenus à température ambiante (voisine de 20°C).

	Potassium retenu (en mg/g)	Iode retenu (en mg/g)
Solution $c_{KI} = 4 \text{ g/l}$	non mesurable	
Solution $c_{KI} = 4 \text{ g/l}$, $c_{Iode} = 1,3 \text{ g/l}$	0,25 à 0,30	2,65
Solution $c_{KI} = 4 \text{ g/l}$, $c_{Iode} = 2,6 \text{ g/l}$	0,45 à 0,50	4,8

INFLUENCE DU DEGRE D'IODURATION (r) DE LA SOLUTION D'ESSAI
SUR LES MESURES DE SORPTION D'IODE A 25°C

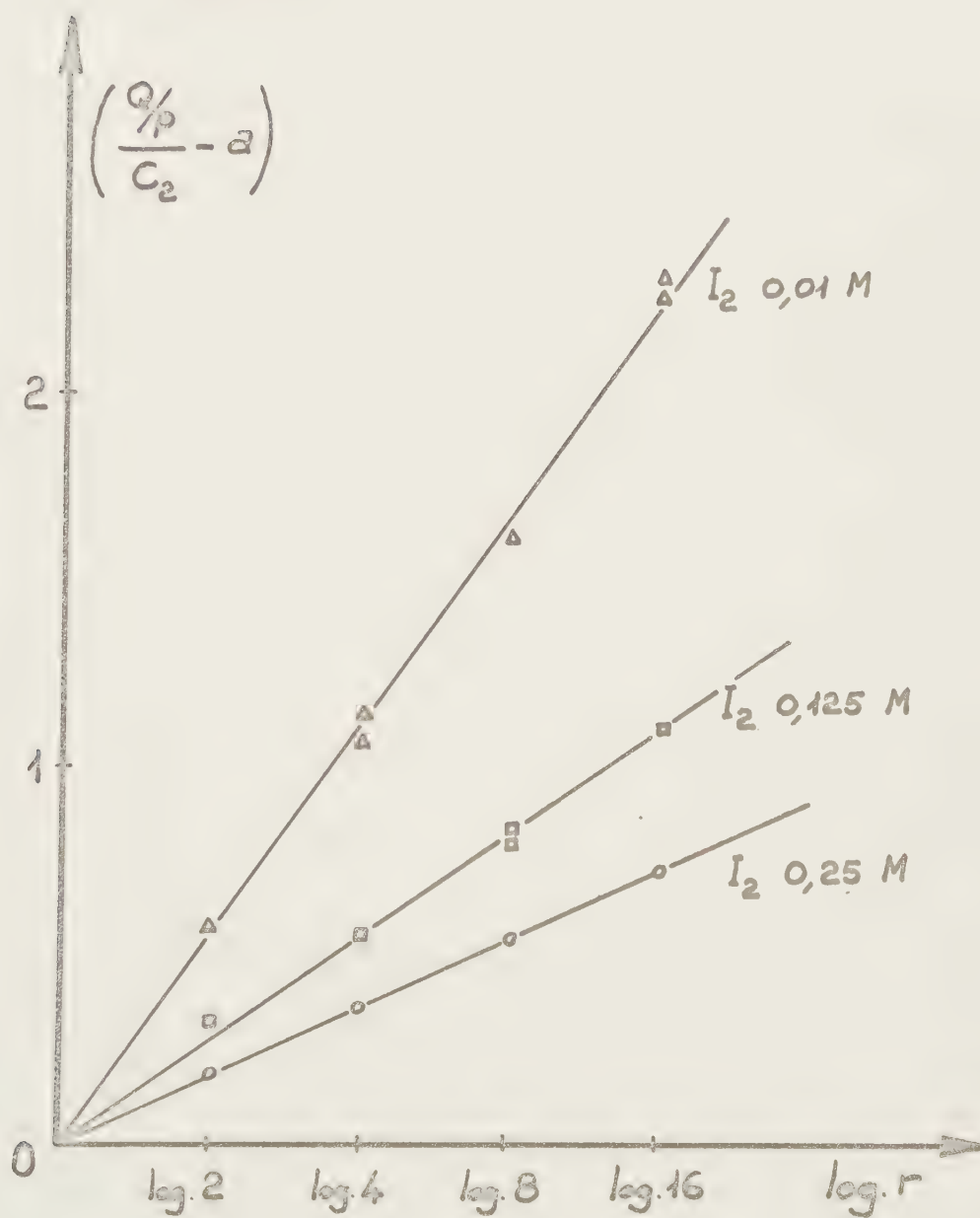
$$\left(\frac{Q/p}{C_2} - a \right)$$

Figure 12



INFLUENCE DU DEGRE D'IODURATION (r) DE LA SOLUTION D'ESSAI
SUR LES MESURES DE SORPTION D'IODE A 0,5°C

Figure 13



V - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

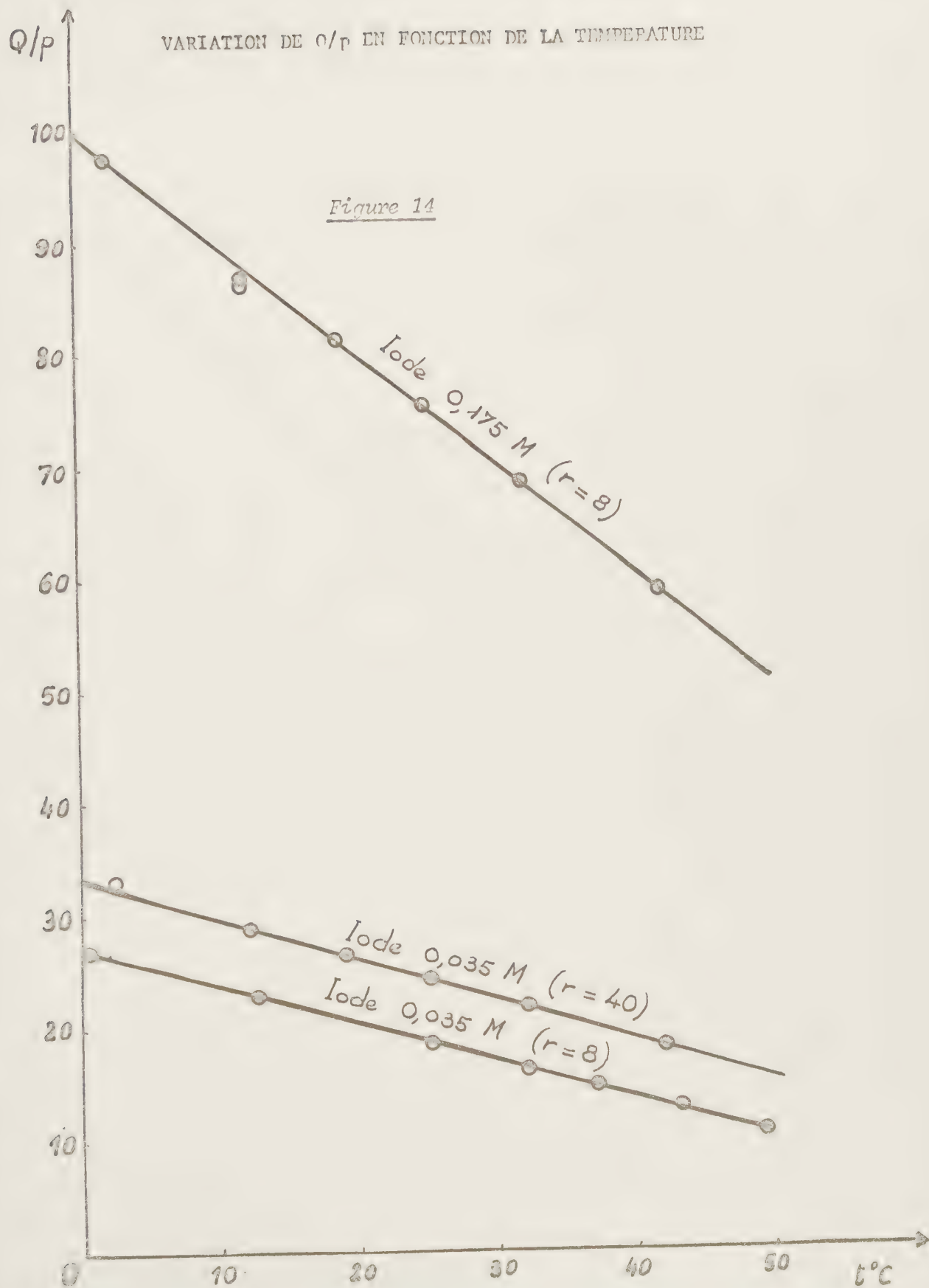
Nous avons déjà pu nous rendre compte de l'influence notable de la température sur la sorption d'iode lors de l'étude cinétique du phénomène faite à 25° et à 0,5°C avec la même solution (tableaux V et VI), ou lors de l'établissement des isothermes à ces mêmes températures ; nous avons pu ainsi constater que l'abaissement de la température d'expérimentation produit un accroissement de la quantité d'iode sorbée mesurée à l'équilibre. Nous nous proposons ici de faire une étude plus détaillée de l'effet de la température sur la sorption iodée ; cette étude portera sur les solutions suivantes :

- solution I : 0,035 M en I_2 et 0,280 M en KI ($r = 8$)
- solution II : 0,035 M en I_2 et 1,40 M en KI ($r = 40$)
- solution III : 0,175 M en I_2 et 1,40 M en KI ($r = 8$).

Les solutions I et II diffèrent par leurs concentrations en iodure, les solutions II et III, par leurs concentrations en iode, tandis que les solutions I et III ont des teneurs différentes en iode et en iodure, mais même degré d'ioduration.

Nous avons effectué des mesures de sorption d'iode à des températures comprises entre 0° et 50°C ; les essais intéressant une même solution étaient conduits en même temps. Compte tenu des délais nécessaires pour atteindre l'équilibre de sorption à 0,5°C (tableau VI) et à 43,0°C (tableau VIII), le temps de contact de tous les essais a été fixé à 48 H ; suffisant pour réaliser l'équilibre de diffusion aux diverses températures choisies, ce temps n'est pas assez important pour engendrer une perte sensible d'iode par volatilisation aux températures les plus élevées.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau XIX et les figures 14 et 15 représentent les variations respectives de Q/p et de K en fonction de la température.



VARIATION DE $\frac{Q/p}{c_2'}$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Figure 15

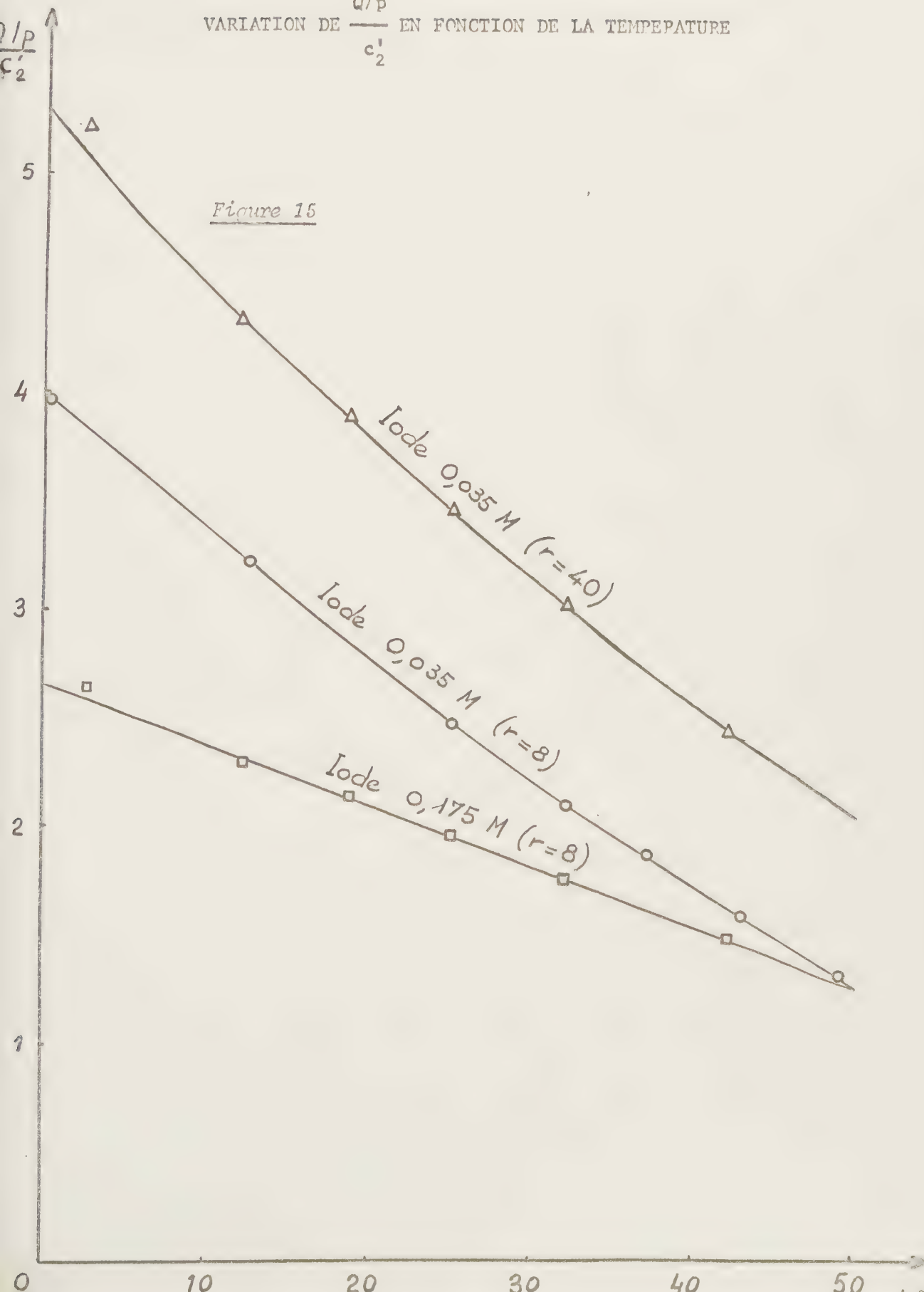


TABLEAU XIX

Résultats de l'étude de la sorption de l'iode
en fonction de la température

I - Solution I_2 0,035 M ; KI 0,28 M ($r = 8$) ;

t°C	0,2°C ± 0,3°	12,5°C ± 0,1°	25,0°C ± 0,1°	32,0°C ± 0,1°	37,0°C ± 0,5°	43,0°C ± 0,2°	49,0°C ± 0,5°
Q/p	26,98 27,02	22,90 23,02	18,39 18,51	15,96 15,95	14,52 14,42	12,49 12,50	10,49 10,36
K	3,962 3,966	3,218 3,240	2,469 2,487	2,092 2,091	1,877 1,862	1,584 1,585	1,304 1,287

II - Solution I_2 0,035 M ; K ± 1,40 M ($r = 40$) ;

t°C	2,5°C ± 0,2°	12,0°C ± 0,1°	18,7°C ± 0,1°	25,0°C ± 0,1°	32,0°C ± 0,1°	42,0°C ± 0,2°
Q/p	33,24 33,29	29,16 29,07	26,68 26,50	24,40 24,37	21,80 21,69	18,24 18,20
K	5,235 5,248	4,374 4,356	3,914 3,880	3,480 3,472	3,034 3,018	2,453 2,446

III - Solution I_2 0,175 M ; KI 1,40 M ($r = 8$) ;

t°C	2,5°C ± 0,2	12,0°C ± 0,1	18,7°C ± 0,1	25,0°C ± 0,1	32,0°C ± 0,1	42,0°C ± 0,2
Q/p	97,18 97,64	87,05 86,49	81,64 81,84	75,70	68,97 68,80	59,16 59,06
K	2,631 2,646	2,304 2,285	2,138 2,144	1,958	1,763 1,757	1,486 1,483

On remarque que la variation de Q/p est parfaitement linéaire quelle que soit la solution utilisée (du moins entre 0 et 50°C) ; elle correspond aux équations suivantes :

$$\text{solution I} \rightarrow Q/p = 27,1 - 0,344 \text{ t}$$

$$\text{solution II} \rightarrow Q/p = 33,4 - 0,36 \text{ t}$$

$$\text{solution III} \rightarrow Q/p = 100,0 - 0,98 \text{ t.}$$

En généralisant on peut donc, pour tout système cellulose Whatman - solution d'iode et d'iodure de potassium, déterminer Q/p à n'importe quelle température comprise entre 0 et 50°C, si on connaît les valeurs de Q/p données par ce même système à deux températures comprises dans cet intervalle. Les coefficients angulaires calculés montrent que l'effet de la température sur la quantité d'iode sorbée est bien plus important pour la solution la plus concentrée en iode et dépend peu de la concentration en iodure de potassium. Mais le pouvoir sorbant d'une cellulose à l'égard de l'iode est bien mieux défini par le coefficient de partage K . Il résulte de l'examen de la figure 15 que l'effet de la température sur le coefficient K est toujours à peu près indépendant du degré d'ioduration de la solution, mais devient plus marqué lorsque la concentration en iode diminue ; on arriverait également à ces conclusions en comparant les isothermes établies à 25° et à 0,5°C à partir de solutions de même degré d'ioduration.

Le fait que la sorption d'iode augmente quand la température décroît confirme le caractère exothermique du phénomène généralement constaté par les auteurs qui l'ont étudié. Toutefois il faut rappeler qu'on ne mesure que des taux de sorption apparents et que le gonflement et la sorption d'eau sont influencés par la température, de même que les réactions équilibrées de l'iode en milieu aqueux ioduré.

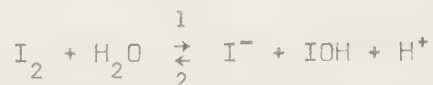
VI - UTILISATION DE SOLUTIONS D'IODE DANS L'EAU PURE

L'iode est peu soluble dans l'eau à la température ambiante. Sa solubilité, en grammes d'iode total dissous dans un litre de solution, varie de la façon suivante, en fonction de la température :

t°C	0	15	20	25	30	40	50	60	80	100	110
iode g/l	0,165	0,27	0,285	0,34	0,40	0,55	0,77	1,06	2,17	4,48	6,65

L'accroissement de la solubilité avec la température s'observe avec tous les solvants étudiés, à mesure qu'on s'approche du point de fusion de l'iode (113,6°C). Dans un liquide complexant comme l'eau, la solubilité augmente moins vite que dans un liquide non complexant, en raison de la diminution progressive de la solvatation sous l'effet de l'agitation thermique.

La présence d'eau provoque une dismutation sensible de la molécule I_2 et fait apparaître des ions oxygénés qui donnent lieu à des réactions d'oxydation au sens ancien de fixation d'oxygène sur les composés qui en sont avides. L'eau confère donc aux réactions de l'iode un caractère complexe. Le réglage du pH permet d'influer sur le sens et la vitesse des réactions en modifiant leurs différents potentiels d'oxydo-réduction. Il faut surtout signaler la réaction d'hydrolyse de l'iode, qu'on peut écrire :



cet équilibre étant déplacé dans le sens 1 à pH alcalin et dans le sens 2 à pH acide ; les ions I^- formés peuvent réagir avec les molécules I_2 pour donner naissance à des ions I_3^- .

RESULTATS - Nous avons effectué à 25°C des mesures de sorption d'iode en solution aqueuse, sans iodure, en tenant compte des aménagements à apporter au mode opératoire quand on utilise des solutions diluées (page 57) ; les résultats obtenus - consignés dans le tableau XX - sont assez peu précis, sans que toutefois

l'ordre de grandeur en soit notablement affecté. C'est que l'expérimentation de ces solutions très diluées (la concentration de saturation en iode à 25°C est d'environ $1,3 \times 10^{-3}$ M) est rendue malaisée par la volatilité de l'iode (que l'absence d'iodure ne permet pas de stabiliser). Cela est dû aussi à l'importance que prend, relativement à l'iode sorbé, l'iode consommé par oxydation de la cellulose (connu lui-même, dans ce cas, avec un fort pourcentage d'erreur).

TABLEAU XX

Temps de contact : 1 H ; température $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Solution d'essai quasi saturée en iode.

c_2^0	=	0,2881	Q/p	=	0,1435	K	=	0,498
" ²	=	0,2878	"	=	0,1435	"	=	0,499
"	=	0,2875	"	=	0,1365	"	=	0,475
"	=	0,2872	"	=	0,1508	"	=	0,525

Solution d'essai à demi-quasi-saturation en iode.

c_2^0	=	0,1383	Q/p	=	0,0471	K	=	0,340
" ²	=	0,1378	"	=	0,0555	"	=	0,405
"	=	0,1370	"	=	0,0623	"	=	0,455

Influence du temps de contact (24 H).

c_2^0	=	0,2784	Q/p	=	0,1355	K	=	0,485
" ²	=	0,2497	"	=	0,1103	"	=	0,442

Solution d'essai à pH = 2.

c_2^0	=	0,2939	Q/p	=	0,1528	K	=	0,520
---------	---	--------	-----	---	--------	---	---	-------

Solution d'essai à pH = 1,22.

c_2^0	=	0,2664	Q/p	=	0,1649	K	=	0,514
" ²	=	0,2318	"	=	0,1192	"	=	0,619

Ces résultats amènent les constatations suivantes :

- Le taux de sorption $K = (Q/p)/c_2^0$ diminue quelque peu lorsque la concentration d'équilibre décroît. Ce résultat est conforme à l'allure légèrement convexe de l'isotherme déjà rencontrée quand on utilise des solutions de même degré d'ioduration très diluées en iode.
- L'équilibre est bien réalisé au bout d'une heure, et attendre davantage ne fait qu'accroître l'imprécision de la mesure, car, en plus de la volatilité de l'iode, la quantité d'iode consommée par oxydation de la cellulose augmente aussi avec le temps. A titre d'exemple, dans l'essai à 24 H, l'iode sorbé ne correspondait qu'à

15 % de la diminution de la teneur en iode dans la solution, alors que ce pourcentage est de 50 % après une heure de contact.

- Le fait d'enregistrer une sorption de l'iode lorsque le pH de la solution d'essai est égal à 2 ou à 1,22 permet d'envisager que l'iode moléculaire est une espèce sorbable. Cette hypothèse se trouve corroborée par le récent travail de *DOPPERT* ⁽⁵³⁾, qui étudia la sorption d'iode par des échantillons de fils à pneus en rayonne, à partir de solutions aqueuses dans lesquelles la concentration en ions iodure et triiodure est nulle. Cela était rendu possible en utilisant des solutions d'iode contenant du phtalate acide de potassium à une concentration 0,05 M. Le phtalate acide de potassium servait à ajuster le pH à 4,00 de façon à supprimer l'hydrolyse de l'iode, et ainsi d'éliminer les ions I^- et I_3^- . Les isothermes obtenues étaient du type S et présentaient un palier à partir d'une concentration d'équilibre voisine de $0,4 \times 10^{-3}$ mole d'iode par litre, montrant ainsi que la sorption d'iode moléculaire est limitée. Le modèle d'adsorption de *FOWLER et GUGGENHEIM* ⁽⁵⁴⁾, relatif à des couches monomoléculaires localisées disposées régulièrement, est applicable dans le cas considéré. L'auteur en conclut que la sorption d'iode a lieu à des sites bien définis dans le gel cellulose-eau.

Considérons dans le tableau XV les taux de sorption mesurés à partir de solutions 0,001 M en iode présentant différents degrés d'ioduration ($r = 0, 2, 5, 8$ et 16), et portons sur une courbe la variation de K en fonction de r (Fig. 16).

On voit que la valeur du taux de sorption que l'on déduirait par extrapolation à $r = 0$ de la courbe établie en ne considérant que les points expérimentaux obtenus avec des solutions iodurées est comparable à celui effectivement mesuré en absence d'iodure. Puisqu'il en est ainsi, c'est que le mécanisme de la sorption d'iode à partir de solutions aqueuses iodurées n'est pas affecté lorsqu'on supprime l'iodure de potassium de ces solutions.

A noter enfin que l'iode consommé par oxydation de l'échantillon après une heure de contact est plus important lorsque la solution d'essai ne contient pas d'iodure et qu'il devient plus faible quand le pH est abaissé.



Figure 16

VARIATION DE $\frac{Q/p}{c'_2}$ EN FONCTION DU DEGRE D'IODURATION (r)
DE SOLUTIONS D'ESSAI M/1000 EN IODE.

VII - UTILISATION DE SOLUTIONS D'IODE DANS DIVERS LIQUIDES ORGANIQUES ANHYDRES

Généralités - Il était logique de considérer dans ce travail la sorption de l'iode en solution dans des liquides organiques, dans lesquels l'iode est présent à l'état de molécules I_2 , quelquefois plus ou moins associées avec les molécules du solvant. On a alors la possibilité d'utiliser des solutions relativement concentrées en iode sans avoir recours à l'iodure de potassium pour le solubiliser.

En effet, s'il est peu soluble dans l'eau, l'iode l'est davantage dans un grand nombre de liquides. Le caractère polaire de ces derniers accroît la solubilité de l'iode. Parmi les liquides peu ou pas polaires, il convient de distinguer d'abord ceux dont les molécules ne forment pas de complexes chimiques avec l'iode, fournissant des solutions de coloration violette, voisine de celle de l'iode à l'état de vapeur. Au sein de ces solvants chimiquement indifférents (tétrachlorure de carbone, chloroforme, sulfure de carbone, cyclohexane, etc...) l'iode s'insère en formant des solutions dites régulières, en ce sens que l'entropie de solution y est maximum, la distribution des molécules s'y faisant entièrement au hasard comme dans un mélange idéal. Dans ces solutions la totalité ou la presque totalité de l'iode est à l'état de molécules libres I_2 qui contribuent à la production d'une coloration franchement violette, caractérisée par une bande d'absorption dont le maximum est voisin de $0,52 \mu$. Quand la teinte violette est altérée, on assiste au déplacement de cette bande vers l'ultra-violet.

L'iode est cependant capable de former des complexes plus ou moins discrets avec des molécules non polaires comme les hydrocarbures aliphatiques comportant des groupes $-CH_2$, bien que les solutions obtenues paraissent toujours violettes. En effet, l'atome d'iode peut accepter plus d'un octet d'électrons, et joue par conséquent le rôle d'un accepteur d'électrons vis-à-vis de toute molécule donatrice plus basique que lui, dans le sens de l'interaction acide-base de Lewis.

Les solutions brunes sont données par des solvants contenant de l'oxygène, du soufre, de l'azote, ou tout autre élément possédant des affinités résiduelles. En effet, cette coloration est due à la formation de composés d'addition, dissociés par élévation de température, avec retour à la coloration violette. La couleur brune apparaîtra donc lors de la dissolution de l'iode dans les alcools, acides, cétones, éthers, etc..., dénotant une forte interaction complexante. L'iode, qui est apolaire à l'état pur, acquiert dans ces solutions un moment électrique qui est d'autant plus élevé que la teinte brune est plus nette.

Le cas est un peu différent avec le benzène qui, en cédant ses électrons π , forme un complexe avec l'iode qui donne une teinte rouge à la solution. L'effet complexant s'accroît ensuite pour le toluène, le m-xylène et le mésitylène avec l'accumulation des groupes $-CH_3$ renforçant le caractère basique (donneur d'électrons) de l'hydrocarbure par rapport à l'iode.

Essais de sorption d'iode - Il est évident que, dans le cadre de notre travail, les solvants qui offraient le plus d'intérêt étaient ceux qui donnent avec l'iode des solutions nettement violettes, dans lesquelles tout l'halogène est à l'état de molécules libres I_2 . Il nous sera alors possible de savoir si l'iode moléculaire peut être abondamment sorbé par la cellulose. Pour cela, nous avons d'abord utilisé des solutions d'iode dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, solvants réputés inertes tant vis à vis de la cellulose que vis à vis de l'iode. Ensuite cette étude a été complétée en utilisant des solvants qui donnent avec l'iode des solutions rouges ou brunes.

Nous avons donc procédé, à des températures comprises entre 0 et 25°C, à une série d'essais en immergeant la cellulose Whatman dans des solutions d'iode de concentration variable dans les liquides anhydres suivants : tétrachlorure de carbone, chloroforme, cyclohexane, benzène, toluène, nitrobenzène, dioxanne-1,4. Quels que soient le solvant utilisé, le titre en iode de la solution et la durée de l'expérience, nous n'avons pas constaté de changement dans la concentration en iode de la solution par immersion de la cellulose. Les solutions d'iode étudiées ne donnent donc pas lieu à une sorption sélective, par la cellulose, soit de l'iode, soit du solvant, que ce dernier soit polaire ou non, ou même apte à former des liaisons hydrogène comme le dioxanne.

Les alcools méthylique et éthylique n'ont pas été choisis dans cette étude comme solvants de l'iode, car, en plus de donner des composés d'association (du type 1 : 1) avec ce dernier, ils sont, comme l'eau, fixés par la cellulose du fait des liaisons hydrogène qui s'établissent entre eux et les groupes OH du polymère. Comme pour l'eau d'ailleurs, leur sorption décroît quand la température augmente, vraisemblablement par rupture de liaisons hydrogène. Il en est de même avec le phénol. L'utilisation de ces solvants ne pouvait donc que compliquer le système. A noter qu'en solution aqueuse, ces mêmes composés ne sont pas sorbés par la cellulose par suite de l'attachement préférentiel de l'eau (61-62). L'acétone a été également écartée, car, comme il sera vu dans la discussion, il se forme de l'acide iodhydrique, lorsqu'elle contient de l'iode en solution.

Il faut revenir ici sur le travail de *CHITALE*, décrit page 37. Cet auteur trouve que, en l'absence de gonflement préalable à l'eau, l'iode est fixé sur la soie-viscose en quantité plus importante lorsqu'il est en solution dans le benzène que lorsqu'il est en solution dans le méthanol, alors qu'on pouvait s'attendre au contraire, vu que le méthanol gonfle davantage le polymère que le benzène ne le fait, et donc la surface utilisable pour l'adsorption est plus importante quand on utilise le premier solvant. Le meilleur pouvoir gonflant du méthanol s'explique, comme pour l'eau, par son aptitude à établir des liaisons hydrogène et à la petitesse de sa molécule. Mais, en se fixant sur la cellulose, le méthanol ne permet de mesurer qu'une sorption apparente (plus faible que la sorption réelle) de l'iode qu'il contient en solution. Si on pouvait déterminer sa sorption réelle, elle serait certainement plus élevée que celle enregistrée avec les solutions d'iode dans le benzène.

D'autre part, *CHITALE* observe, lorsque les fibres de soie viscose sont gonflées par l'eau préalablement aux mesures, une sorption d'iode plus élevée en employant le méthanol comme solvant. Cela contredirait l'explication précédente si l'état de gonflement de l'échantillon était réellement le même quand il est immergé dans l'une et l'autre solution. Cependant on peut penser avec l'auteur que le processus conduisant au remplacement de l'eau par le benzène dans le solide gonflé produit une importante diminution de son degré de gonflement. En effet, les isothermes (sigmoïdes) obtenues à partir de solutions d'iode dans le benzène en contact avec l'échantillon gonflé d'abord à l'eau et avec l'échantillon qui n'a pas subi ce gonflement sont finalement très proches l'une de l'autre.

Le degré de gonflement d'une cellulose influe sur son pouvoir sorbant. On peut avoir une idée grossière de ce degré dans le cas des divers solvants que nous avons employés dans nos essais en mesurant les quantités pondérales de liquide retenues par gramme de cellulose Whatman par la technique de centrifugation. Un poids pesé de cellulose anhydre, de 3 g environ, est placé sur un filtre en verre fritté G₁, lui-même introduit dans un bécher contenant le liquide à 25°C, après 24 h de contact, les filtres sont centrifugés à 3 000 tours/mn jusqu'à l'obtention d'un poids sensiblement constant. On rapporte alors le poids de liquide retenu à 1 g de cellulose sèche. Cette méthode n'est pas très précise, en raison surtout de l'intervention de l'évaporation du solvant sur les résultats de la pesée finale. Elle permet néanmoins d'avoir une idée de l'état de gonflement de la cellulose. On a obtenu les valeurs suivantes, en g de liquide retenu par g de cellulose, à 25°C :

Chloroforme	0,11 ; 0,10
Tétrachlorure de carbone ...	0,19 ; 0,13
Toluène	0,17 ; 0,17 ; 0,20
Benzène	0,18 ; 0,19 ; 0,195
Cyclohexane	0,21 ; 0,20
Nitrobenzène	0,31 ; 0,31 ; 0,31
Dioxanne-1,4	0,34 ; 0,32 ; 0,27
Eau	{ 0,725 ; 0,70 ; 0,72 0,715 ; 0,74 ; 0,745.

Les résultats numériques enregistrés sont d'une interprétation malaisée. En effet, le gonflement pondéral obtenu par la méthode de centrifugation ne représente qu'une mesure apparente, demeurant sous la dépendance de nombreux facteurs dont certains, comme le nombre et l'importance des vacuoles présentes dans la matière, l'état de la surface et le nombre des capillaires, n'ont pas de rapport direct avec la structure propre de la cellulose testée ; tandis que le gonflement pondéral vrai représenterait la quantité maximale de solvant qui peut s'immiscer dans la structure macromoléculaire de la fibre en provoquant un changement de ses dimensions.

Le gonflement pondéral vrai peut être déterminé en mesurant la perte de poids subi par un faisceau de fibres gonflées lors de leur dessiccation lente dans des conditions contrôlées. Pour l'eau, le gonflement limite vrai du papier Whatman se situe à 0,4 environ, contre une valeur supérieure à 0,7 obtenue par la méthode de centrifugation ; il y aurait donc un excès apparent de l'ordre de 0,3 dû au remplissage des lacunes interfibrillaires. Bien que l'excès entre le gonflement pondéral apparent et le gonflement pondéral vrai est inférieur à 0,3 pour les liquides organiques étudiés par suite de leur volume moléculaire plus important par rapport à l'eau, on peut penser néanmoins que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le benzène, le toluène et le cyclohexane ne gonflent pas vraiment la cellulose. Seuls, le nitrobenzène, polaire mais inapte à établir des liaisons hydrogène et le dioxanne-1,4, non polaire mais susceptible de former des liaisons hydrogène, doivent gonfler quelque peu le polymère.

Cas particulier des mélanges dioxanne-eau. - Parmi les solvants choisis, le dioxanne est miscible à l'eau en toutes proportions. En additionnant progressivement de l'eau au dioxanne pur, on enregistre une augmentation du gonflement pondéral apparent en fonction de la concentration de l'eau, attestant la réalité de l'excès de gonflement provoqué par l'eau par rapport au dioxanne (les densités de l'eau et du dioxanne sont voisines).

Pourcentage d'eau dans le mélange (en volume)	0	20	40	65	80	100
Pourcentage moyen (en g) de mélange retenu à 25°C par 1 g de cellulose	0,0	0,1	0,2	0,6	0,7	0,4

Parallèlement, on a préparé des solutions 0,005 M en I_2 (la sensibilité du dosage étant médiocre à des concentrations inférieures) dans du dioxanne aqueux contenant 20, 40 et 65 % d'eau en volume (des taux supérieurs en eau provoquant la précipitation de l'iode). Avec les deux premières solutions, la sorption d'iode est nulle ; mais avec le mélange à 65 % d'eau, on a obtenu pour σ/p une valeur moyenne de 0,6 mg d'iode/g de cellulose sèche, K moyen étant de 0,46, de l'ordre de grandeur de celui trouvé avec des solutions d'iode dans l'eau exempte d'iodure.

Ces résultats, bien que très fragmentaires, montrent donc que pour des solutions d'iode 0,005 M dans des mélanges dioxanne-eau à teneur croissante en eau, la sorption d'iode commence à se manifester pour une composition du mélange comprise entre 40 et 65 % en volume. Comme le gonflement de l'échantillon cellulosique -notablement accentué par rapport au dioxanne pur- varie peu entre ces deux teneurs en eau, l'explication de ce seuil doit être cherché dans la solution.

Dans des mélanges aqueux de dioxanne de même concentration en iode, la solubilité de ce dernier diminue à mesure qu'on élève la teneur en eau du mélange, en même temps que s'accroît le taux d'hydratation de la cellulose, et il arrive un moment où l'iode est attiré plus fortement par la phase solide gonflée que par la phase liquide. Cependant, puisque, contrairement à ce qu'a observé *CHITALE* (³⁹) avec la cellulose visqueuse, nous n'avons jamais pu mettre en évidence dans ce chapitre une sorption de l'iode par la cellulose native à partir de solutions où l'halogène est sous la forme moléculaire I_2 , la tendance à la sorption manifestée par l'iode dissous dans des solutions aqueuses de dioxanne peut aussi s'expliquer par le fait que l'eau transforme l'iode moléculaire en une espèce beaucoup plus sorbable, en l'occurrence l'ion I_3^- , dont la concentration dans le milieu liquide augmente avec la teneur en eau. Quoi qu'il en soit, la sorption d'iode à partir des solutions étudiées commence certainement à des taux d'eau dans le mélange solvant inférieur à 40 % en volume, voire même à 20 %, mais elle serait masquée par la sorption simultanée de l'eau, de telle façon que l'effet global est sans incidence sur la concentration en iode dans le milieu extérieur à l'équilibre, dans la limite de la précision des dosages.

VIII - INFLUENCE DU SULFATE DE SODIUM AJOUTÉ AU MILIEU D'IMPREGNATION

Dans la technique de *SCHWERTASSEK*, on opère en milieu iodo-ioduré quasiment saturé en sulfate de sodium. Il était donc logique de rendre compte de l'influence de ce sel -par ailleurs peu adsorbable sur la cellulose Whatman n° 1 d'après le travail de *DANG VU BIEN* (⁵⁶) - sur la sorption de l'iode, en fonction de sa concentration et de la composition du milieu. Les résultats obtenus à 25°C sont donnés dans le tableau XXI.

La présence de sulfate dans la solution d'essai produit un effet de relargage sur l'iode et facilite ainsi sa sorption par la phase solide en contact. En effet, l'addition de sels oxygénés à l'eau provoque une diminution de la solubilité de l'iode (*JAKOWKIN*) (⁶³). Le coefficient de solubilité de l'iode diminue suivant la loi exponentielle de *SETSCHENOFF* : $\log \frac{S}{S_0} = \alpha C$, où S_0 et S désignent respectivement les solubilités en absence et en présence de sel neutre, C , la concentration du sel et α , une constante (constante de *SETSCHENOFF*).

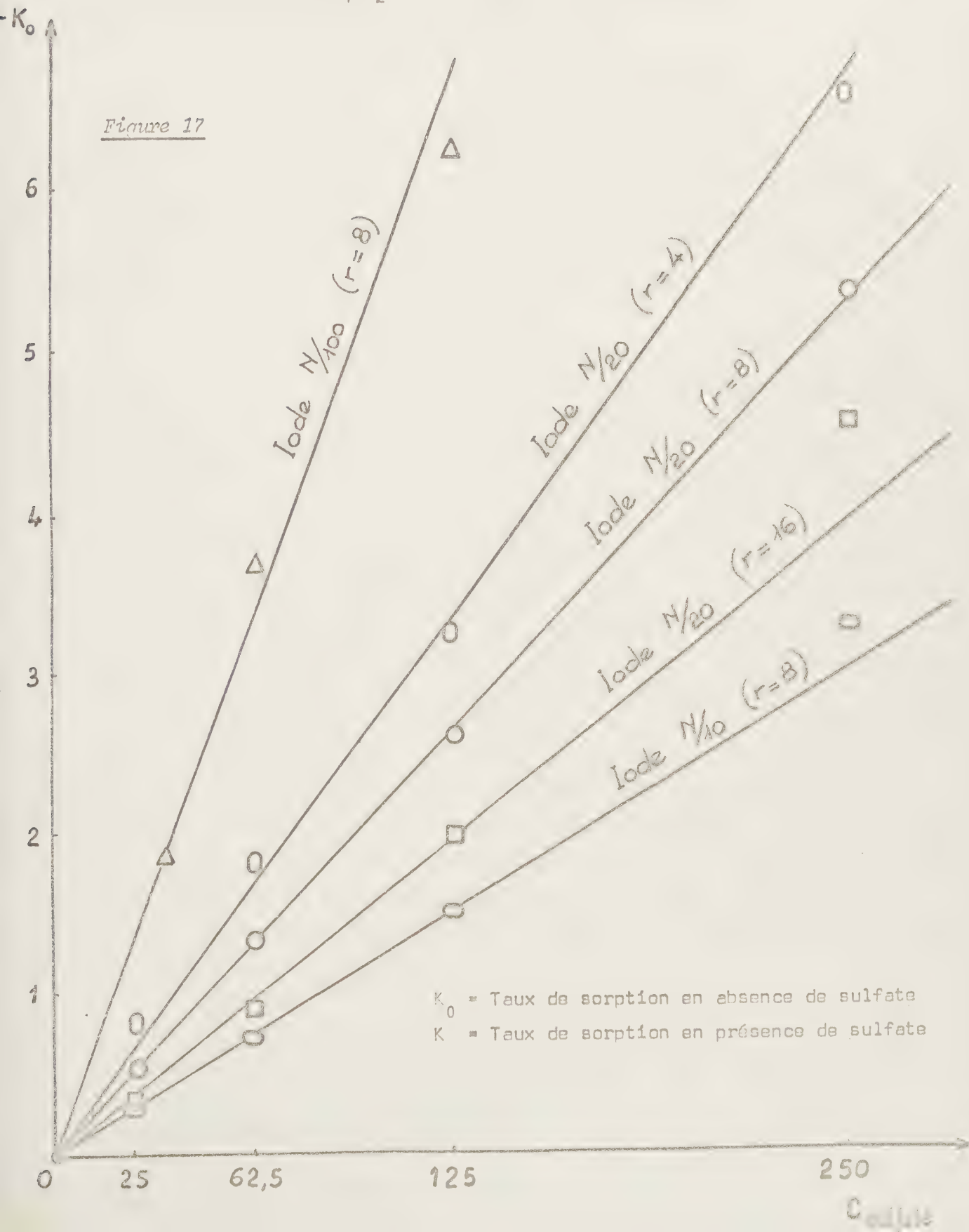
La loi peut s'appliquer sous la forme non logarithmique approchée : $\frac{S - S_0}{S_0} / C = \text{Cte}$. Dans le cas du sulfate, si une telle relation est applicable à une solution iodo-iodurée, alors le coefficient de partage (taux de sorption) de l'iode entre la phase solide et la solution en contact doit évoluer avec la concentration en sulfate (C) suivant la relation : $\frac{K - K_0}{K_0} / C = \text{Cte}$, K_0 et K étant les taux de sorption ($\frac{Q/p}{c_2}$) en absence et en présence de sel. En portant, pour chacune des solutions étudiées, la différence $(K - K_0)$ en fonction de la concentration en sulfate, on doit obtenir une droite passant par l'origine (car pour $C = 0 \rightarrow K = K_0$ et $K - K_0 = 0$). C'est bien ce que l'on vérifie de façon approximative par la figure 17. Le sulfate produit une augmentation du coefficient de partage de l'iode entre la cellulose et la solution qui varie linéairement avec sa concentration.

Remarques. - Ceci reste vrai lorsque le papier Whatman est remplacé par un coton. En outre, des essais à 18°C ont montré que l'effet de la température est opérant, en présence de sulfate, dans le même sens et dans le même rapport qu'en absence de sel.

TABLEAU XXI

C = concentration en $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en g/l

Iode N/100 (r = 8)						Iode N/20 (r = 4)		
C	Q/p	K				C	Q/p	K
0	2,56	2,445				0	12,00	2,225
0	2,57	2,455				0	12,00	2,245
35	4,03	4,295				25	15,50	3,15
35	4,06	4,32				25	15,60	3,22
62,5	5,18	5,10	Iode N/20 (r = 8)			62,5	18,50	4,085
62,5	5,24	5,15	C	Q/p	K	62,5	18,60	4,095
125	6,47	8,685	0	14,14	2,685	125	24,10	5,45
125	6,50	8,76	0	14,16	2,705	125	24,18	5,51
250	8,87	15,75	25	16,01	3,275	250	32,05	8,245
250	8,89	15,81	25	16,51	3,35	250	32,24	8,30
			62,5	18,43	4,005	Iode N/10 (r = 2)		
			62,5	18,57	4,045	C	Q/p	K
			125	24,00	5,575	0	26,00	2,515
			125	24,11	5,61	0	26,05	2,518
			250	32,22	8,235	25	28,51	3,30
			250	32,34	8,27	25	28,60	3,315
Iode N/20 (r = 16)						62,5	30,14	3,935
C	Q/p	K				62,5	30,26	3,95
0	16,00	3,255				125	38,23	4,91
0	16,03	3,26				125	38,34	5,005
25	18,23	3,66				250	51,54	5,82
25	18,21	3,68				250	51,64	5,83
62,5	20,45	4,205						
62,5	20,10	4,22						
125	23,08	5,33						
125	24,03	5,345						
250	31,36	7,87						
250	31,23	7,91						

INFLUENCE DE SO_4Na_2 SUR LA SORPTION D'IODE A 25°C Figure 17

IX - DISCUSSION ET CONCLUSIONS

1) Afin de mieux situer le problème qui nous occupe dans son contexte, faisons état d'abord de résultats et conclusions de certains travaux concernant principalement la sorption d'iode par l'amylose, polymère qui ne diffère de la cellulose que par l'anomérisation du carbone C_1 de chaque motif qui adopte la configuration stérique α (au lieu de β pour la cellulose).

On sait que l'attention fut très tôt attirée par la coloration bleue que l'iode communique à une solution aqueuse d'amidon. La couleur bleue disparaît par chauffage à 70°C environ, mais réapparaît par refroidissement ; d'une extrême sensibilité, elle fait de l'iode un réactif coloré idéal pour les dosages iodométriques. D'abord attribuée à la formation d'une combinaison chimique définie (*MYLIUS* ⁽⁶⁴⁾), cette coloration a été ensuite considérée comme le résultat d'un phénomène d'adsorption (*ANGELESCU* et *MIRCESCU* ⁽³⁷⁾). Ces derniers ont obtenu des résultats qui vérifient l'équation d'adsorption isotherme de Freundlich et ont trouvé que l'iodure de potassium et l'iode sont adsorbés par l'amidon dans un rapport constant $KI/I_2 = 2/3$; considérant alors que l'iodure seul n'est pas adsorbé, ils déduisirent que l'iodure devient facilement adsorbable par sa transformation en I_3K et que tout l'iodure fixé l'est sous cette forme, tandis que l'iode adsorbé l'est pour les deux tiers sous la forme d'ion triiodure et pour un tiers en tant qu'iode libre ; ils constatèrent enfin qu'un excès de KI n'avait pas d'influence notable sur les valeurs d'adsorption mais, en diminuant la grosseur des granulés d'amidon, faisait virer la coloration vers le violet et le rouge et conclurent en disant que la couleur bleue est caractéristique plutôt de l'iode que de l'amidon, l'iode donnant cette coloration avec d'autres colloïdes ou avec des substances solides.

Par la suite, le phénomène apparut beaucoup plus sélectif ; *RUNDLE* et ses collaborateurs ⁽⁶⁵⁾ ont montré que, des deux constituants de l'amidon (amylose et amylopectine), c'est l'amylose qui produit la coloration bleue avec l'iode et qui adsorbe le plus fortement celui-ci. Ces auteurs donnent en même temps l'ex-

plication structurale de la coloration. L'examen aux rayons X révèle que l'amylose se présente, dans le complexe avec l'iode, comme une molécule unidimensionnelle enroulée en hélice et comportant six résidus d'anhydroglucose par pas. L'iode, qui serait retenu par des forces de van der Waals occupe l'espace intérieur de l'hélice (de diamètre moyen 7 à 8 Å) à raison d'une molécule d'iode par pas. Les molécules d'iode adsorbées se disposent parallèlement à l'axe de l'hélice et, finalement, au fur et à mesure de leur adsorption, un enchaînement polyiodé linéaire stabilisé par la matrice macromoléculaire qui l'enchaîne. La saturation expérimentalement observée quand 26 % (en poids) d'iode est adsorbé par le polymère (66) correspond bien à une molécule d'halogène en interaction avec six résidus anhydroglucose.

Plus tard MURAKAMI proposa (67), pour le mode de liaison de l'iode à la macromolécule un mécanisme de transfert de charge comme celui énoncé par HILLIKEN (68) pour expliquer les interactions qui s'exercent entre l'iode d'une part et l'alcool ou l'éther d'autre part. S'il en est ainsi, il restait à préciser quels sont dans le polymère les sites qui favorisent un tel processus. GREENWOOD et ROSSOTTI (69) attribuent ce rôle aux oxygènes acétaliques, tandis que dans le même temps, HOLLO et SZEJTLI (70-71) proposent plutôt une interaction de l'iode avec les hydroxyles secondaires lesquels seraient en position trans et tournés vers l'intérieur de l'hélice ; ils trouvent pour cette interaction une énergie de 1,4 cal/OH et l'attribuent à la formation d'une liaison hydrogène ou à un mécanisme de transfert de charge (70-72). En outre, toujours d'après ces auteurs, l'isotherme de sorption d'iode par l'amidon indique une pénétration initiale de l'iode dans les hélices d'amylose (absorption), suivie par une adsorption à l'extérieur des hélices et par l'amylopectine, représentable par l'équation de Freundlich ; l'amylose sorberait donc l'iode à l'intérieur de la chaîne en serpentins et à sa surface (71-72-73). Enfin, la quantité d'iode fixée est reliée à la longueur de la chaîne d'amylose : elle diminue linéairement avec le degré d'hydrolyse acide de la macromolécule (70) ; la sorption varie également avec la température : la variation de l'enthalpie correspondante a été trouvée égale à - 17,2 kcal par mole d'iode.

QUIVORON et NEEL (2) ont récemment donné une explication satisfaisante de la stabilisation des molécules d'iode à l'intérieur de l'hélice d'amylose en montrant le caractère accepteur des oxygènes acétaliques vis-à-vis des donneurs de proton (alcools) ou des acides de Lewis (iode) ; ils ont alors proposé pour l'amylose une structure tenant compte de toutes les données expérimentales connues dans laquelle les atomes d'oxygène des fonctions acétal tapissent la surface interne de l'hélice et occupent donc une place favorable à la fixation stable et stoechiométrique de réactifs tels que l'iode ou les alcools.

En effet, l'addition d'un composé polaire (alcool) à une solution aqueuse d'amidon provoque la précipitation sélective de l'amylose sous forme d'un complexe alcool-amylose que des examens aux rayons X ont montré identique à celui qu'on obtient avec l'iode, l'alcool ayant remplacé l'iode dans le canal axial des hélices (74). HOLLO et SZEJTLI (71) ont d'ailleurs montré que la chaîne polyanionique à l'intérieur des hélices est interrompue par des molécules d'alcool qui ont remplacé des molécules d'iode lorsqu'on ajoute une petite quantité d'alcool à une solution d'iode et d'amylose. Des examens spectrophotométriques ont montré que l'amylose (75-76-77) comme l'amylopectine (78) forment des complexes seulement avec l'ion I_3^- ; si on opère avec une solution d'iode sans iodure dans laquelle on empêche la réaction d'hydrolyse de se produire en ajoutant IO_3H , l'iode, présent uniquement à l'état de molécules I_2 , ne donne pas de complexe avec un ou l'autre des constituants de l'amidon. D'après HOLLO et SZEJTLI (74), l'action des iodures ne se limiterait pas à la formation de l'espèce adsorbable I_3^- , mais entraînerait une modification plus ou moins profonde de la macromolécule organique.

L'attaque d'une solution aqueuse amyliacée par certaines amylases spécifiques coupe la chaîne en oligosaccharides cycliques cristallisés $(C_6H_{10}O_5)_n$ appelés cyclodextrines ou dextrines de SCHARDINGER qui se différencient par leur degré de polymérisation. Les dextrines ont leurs cristaux formés par des empilements d'anneaux de n éléments glucosidiques. Les espaces creux internes sont suffisamment importants pour qu'elles puissent former des composés d'inclusion avec des molécules organiques de dimensions appropriées (79). Des forces électriques importantes agissent à l'intérieur de ces espaces et déforment la molécule incluse. Leur interaction avec l'iode a été étudiée par CRAMER (80) dans le cas des trois premières de la série, désignées par les lettres α , β , γ et appelées cyclodextrines.

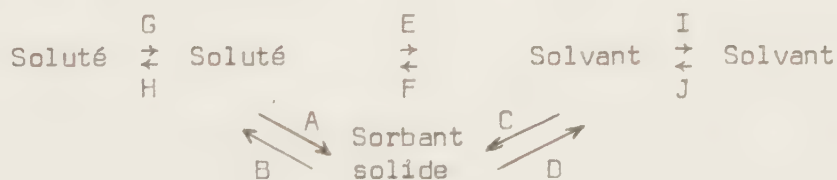
se, cycloheptamylose et cyclooctamylose; n y prend respectivement les valeurs 6, 7 et 8 et le diamètre interne de l'anneau augmente régulièrement de l' α -dextrine à la γ -dextrine. Il a obtenu avec l' α -dextrine un composé d'addition présentant une grande analogie avec le complexe iode-amylose. Il faut dire que l' α -dextrine a des dimensions comparables à celles caractérisant l'élément structural reconnu dans le polysaccharide complexé par l'iode. La distance I-I de l'iode complexé a été trouvée égale à 3,06 Å, alors qu'elle n'est que de 2,66 Å dans la molécule d'iode à l'état normal. La β -dextrine a donné une coloration brune correspondant à un complexe lâche formé avec la molécule I_2 , tandis que la γ -dextrine, trop ouverte, est incapable de retenir l'iode et ne donne pas lieu à un composé d'inclusion. Le spectre d'absorption du complexe de l'iode avec l' α -dextrine présente une grande similitude avec ceux obtenus pour les complexes donnés par l'iode avec l'amylose, la cellulose, l'alcool polyvinylique, le nylon et l'acide cholique.

YOSHIDA et *ENDO* (⁸¹) étudiant la sorption d'iode par le nylon-6 ont obtenu des résultats en accord avec l'équation d'adsorption isotherme de Freundlich; le système est insensible au pH et la chaleur de sorption calculée est de 4,4 cal/mole; l'iode sorbé n'était pas désorbé par chauffage à sec au-dessus de 100°, mais le point de fusion de la fibre décroît; on en déduit la formation d'une solution solide à haute température. Pour *UNDA* et *KIMURA* (⁸²), les isothermes de sorption d'iode par le nylon-6 sont semblables à la courbe sigmoïde obtenue par *VIEWEG* dans le cas de la sorption alcaline des fibres de cellulose native, en accord en cela avec *ARIMOTO* (⁸³), la formule de Freundlich n'étant valable que dans le domaine des solutions diluées; la sorption d'iode est réversible (⁸⁴) et on obtient, quel que soit le degré de cristallinité de l'échantillon, une valeur de saturation pour des solutions d'iode de concentration supérieure à 0,8 N (⁸⁵). En outre (⁸³), *ARIMOTO* observa que, pour une même concentration en iode, la sorption est beaucoup plus faible lorsque l'iode se trouve en solution dans des solvants non polaires (C_6H_6 , CCl_4) que celle mesurée à partir de solvants polaires (acétone, KI aqueux); il remarqua également par des mesures de densité que la structure cristalline de la fibre de nylon-6 change par traitement à l'iode. Celui-ci serait sorbé avec son axe principal parallèle à l'axe de la chaîne du polymère, l'orientation étant meilleure dans les régions cristallines. *ARIMOTO* exclut la

présence d'une chaîne polyiodée dans la fibre et pense que la nature de la liaison ressemblerait au lien de coordination de l'iode à l'acétone ou l'éther et serait de nature différente de celle qui unit l'iode à la cellulose ou à l'amylose. Toujours est-il qu'une étude infra-rouge de la sorption d'iode de ses solutions aqueuses iodurées portant sur 31 polyamides a montré que dans tous les cas l'iode est engagé en formation complexe en tant que I_3^- ⁽⁸⁶⁾, donc sous la même forme qu'avec les systèmes déjà envisagés. Enfin, (comme *ARIMOTO*), *CANNEPIN* et *PAYON* ⁽⁸⁷⁾ considèrent que, très vraisemblablement, l'iode en s'adsorbant entraîne une modification stable dans la structure physique des polyamides.

EARLAND et *RAVEN* ⁽⁸⁸⁾ ont montré que l'iode est sorbé par le collagène seulement en présence d'ions iodure qui forment avec l'iode l'espèce sorbable I_3^- ; la sorption, légèrement endothermique, est peu sensible au pH dans l'intervalle de 0,7 à 7. Mais à pH 9,2, elle diminue de moitié. Ces mêmes auteurs ont étudié la sorption d'iode par l' α -kératose à pH = 0,7 ⁽⁸⁹⁾; le phénomène est athermique. Que ce soit avec le collagène ou avec l' α -kératose, la relation de Freundlich s'applique aux isothermes obtenues (à partir de solutions de même degré d'ioduration) et aucune sorption n'a été observée quand l'iode est en solution dans un mélange de sept parties d'alcool pour trois parties d'eau.

2) Pour mieux préciser le rôle de la constitution du milieu (liquide) d'imprégnation sur la sorption d'un soluté par un solide, il nous paraît utile de donner ici un bref aperçu schématisé des forces d'interaction en présence, qu'on peut représenter de la façon suivante :



Le processus A est la rétention des molécules de soluté par le sorbant solide, tandis que B est la libération, avec remise en solution, des molécules préalablement liées au sorbant. C et D sont les processus correspondants pour les molécules de solvant. E est la solvatation ou tout autre processus d'association entre molécules de solvant et de soluté. F étant la dissociation correspondante. Enfin, outre les interactions entre les trois composants du système, des associations peuvent encore avoir lieu entre molécules de soluté (processus G) et entre molécules de solvant (processus I), H et J représentant les dissociations correspondantes respectives.

En vertu de la loi d'action de masse, une altération dans l'un de ces équilibres va affecter tous les autres. Ainsi, lorsque les molécules de soluté sont largement solvatées (processus E) et que la sorption (processus A) est limitée aux seules molécules non solvatées, ce dernier processus se trouvera freiné par l'importance de la solvatation. Inversement, si la sorption intéresse plutôt les molécules solvatées, elle se trouvera favorisée par la formation de complexes soluté-solvant. On jugera de l'importance de la remarque en notant que les forces responsables de la complexation en solution sont de la même nature que celles qui interviennent dans la sorption : attractions dipolaires, forces de dispersion de London et autres effets résultant de la polarisabilité des molécules, liaisons hydrogène. De ce fait, les changements d'énergie impliqués dans les interactions soluté-solvant et soluté-sorbant seraient du même ordre de grandeur, et le taux de sorption va être grandement influencé par un faible changement dans l'une des interactions, ce qui rend compte du caractère souvent imprévisible de la sorption d'un corps en solution.

A ce schéma de système ternaire correspondent les cas de l'iode dissous soit dans l'eau pure (exempte d'iodure de potassium), soit dans les liquides organiques, pour lesquels nous avons obtenu des résultats différents du point de vue de la sorption d'iode par la cellulose Whatman. Mais, étant donné la faible solubilité de l'iode dans l'eau, l'essentiel de notre travail répond au système quaternaire : cellulose-eau-iode-iodure de potassium. Dans ce système, les interactions entre les deux solutés dans la phase liquide externe précèdent et conditionnent l'interaction entre la cellulose hydratée et les composés iodés de la solution, et dans une certaine mesure aussi, l'interaction entre la cellulose et l'eau.

3) On peut donner de la sorption préférentielle d'iode observée expérimentalement l'image suivante. En l'introduisant dans une solution aqueuse iodo-iodurée, la cellulose gonfle et absorbe la solution ; et, simultanément, quand les molécules d'iode d'activité suffisante atteignent les sites appropriés, elles sont soustraites de la solution en plus forte proportion que les molécules d'eau. Il en résulte une chute locale de la concentration en iode de la solution pénétrante qui provoque le reflux des molécules d'eau en excès et l'arrivée de nouvelles molécules d'iode. Le processus continue jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint.

Ce schéma, qui fait intervenir un processus de diffusion suivi d'un processus d'adsorption, est identique à celui proposé pour la sorption des colorants directs par la cellulose (90-91-92), laquelle offre de nombreux points communs avec la sorption d'iode par ce même substrat. En effet, la sorption des colorants est importante, réversible et augmente avec l'addition d'un sel à la solution d'essai. En outre, elle est moins rapide, mais plus importante, quand la température diminue. Enfin, dans les deux cas, les solutions en contact avec la cellulose sont des solutions ioniques et les isothermes, toujours croissantes, ne montrent pas un palier bien défini, caractéristique de la saturation du solide en soluté. Cependant, l'état d'équilibre est plus rapidement obtenu avec l'iode qu'avec les colorants ; cette différence peut être attribuée au fait que la vitesse de diffusion des colorants dans la cellulose est plus faible que celle de l'iode, dont les molécules sont comparativement plus petites ; quant aux molécules d'eau, leur diffusion dans le polymère est connue pour être rapide (93).

On peut envisager que la diminution du titre en iode dans le milieu externe résulte, pour une partie, d'un processus d'absorption préférentielle de l'iode, ce qui revient à dire que son coefficient de solubilité est plus élevé dans la phase aqueuse cellulosique (dite phase stationnaire) que dans la phase aqueuse environnante (dite phase mobile) et qu'ainsi l'iode se partage différemment entre les deux phases en présence ; c'est pourquoi certains auteurs ont avancé l'idée qu'une partie de l'iode sorbé forme une solution solide. Dans les parties amorphes de la fibre, gonflée au maximum par l'eau, les chaînes polymériques,

disloquées et en état de semi-dissolution, exercent un effet attractif sur les particules d'iode, donc un effet positif sur leur solubilité dans le gel cellulose-eau.

D'un autre côté, la relation inverse enregistrée entre la sorption d'iode et la température et le caractère rapide, réversible et exothermique du phénomène sont en accord avec la présence d'un processus d'adsorption, de nature physique, dans le phénomène considéré, processus certainement prépondérant en raison de l'existence dans la chaîne polymérique de la cellulose de sites particulièrement attractifs à l'égard de l'iode (oxygènes des fonctions hydroxyle et surtout ceux des fonctions acétal), malgré l'action compétitive de l'eau.

L'accroissement du degré d'adsorption avec la diminution de la température est généralement constaté dans l'adsorption d'un corps en solution. Cet effet de la température, d'autant plus marqué que la teneur en soluté est plus faible, est dû à l'affaiblissement des forces attractives entre soluté et adsorbant et entre molécules de soluté adjacentes, mais aussi à l'augmentation de la solubilité du soluté.

A partir des isothermes obtenues à deux températures, on détermine souvent la chaleur d'adsorption à quantité adsorbée constante (chaleur isostérique) par l'expression suivante (⁹⁴) :

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_T = - \frac{\overline{\Delta H}}{RT^2}$$

où Γ représente la quantité de soluté adsorbée, c , la concentration d'équilibre et $\overline{\Delta H}$, la chaleur isostérique. Dans nos essais nous avons toujours trouvé pour $-\overline{\Delta H}$, ainsi calculé, une valeur nettement inférieure à 5 kcal/mole. Cependant, l'application de cette formule à nos isothermes offre peu d'intérêt étant donné que la sorption d'iode ne saurait être assimilée à un processus d'adsorption simple, que la variation de la température modifie la composition même de la solution (iodo-iodurée) étudiée, et qu'enfin, on ne mesure que des valeurs de sorption apparentes.

Il y a lieu, en effet, de faire les remarques suivantes en ce qui concerne l'effet de la température sur la sorption d'iode. Les réactions d'équilibre données par l'iode sont influencées par la température ; c'est ainsi que l'équilibre : $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$, endothermique, est déplacé vers la droite quand la température décroît, dans le sens donc de la formation de triiodure qui est la forme présumée sous laquelle l'iode s'accumule dans les fibres de cellulose. L'accroissement de la sorption d'iode avec la diminution de la température d'expérience peut donc être attribué en partie à l'accroissement de la concentration des ions I_3^- . D'un autre côté, il ne faut pas perdre de vue l'influence de la température sur l'organisation même de la cellulose hydratée ; en effet, la sorption de l'eau, et donc le degré d'exclusion dont fait preuve l'eau de gonflement de la cellulose, s'accroît quand la température diminue. Aussi il est à supposer que la relation inverse signalée entre la sorption d'iode et la température soit encore plus accusée que ne le montrent les résultats apparents enregistrés.

4) Dans le cas général des solutions iodo-iodurées, l'iode est essentiellement présent en solution sous forme d'ions triiodure I_3^- . Il est alors normal de supposer que la forme sous laquelle l'iode est sorbé est la même que celle qui constitue la majeure partie de l'iode en solution, c'est-à-dire l'ion complexe I_3^- , en équilibre d'oxydo-réduction avec l'ion I^- : $I_3^- + 2 e \rightleftharpoons 3 I^-$, équilibre peu influencé par le pH en milieu acide, neutre ou légèrement alcalin. Rappelons que la sorption d'iode s'est révélée insensible à la diminution du pH de la solution (iodo-iodurée) d'essai.

Le choix de l'espèce I_3^- comme forme sous laquelle l'iode est sorbé par la cellulose se trouve encore renforcé par le fait que la sorption d'iode augmente considérablement avec l'accroissement de la concentration en iodure de la solution d'essai ou avec la diminution de la température d'expérience ; cela est dû, dans les deux cas, au déplacement vers la droite de l'équilibre : $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$, déplacement qui favorise la formation de l'espèce I_3^- , présumée la plus sorbable.

Nous avons vu, dans le chapitre traitant des travaux antérieurs, que l'attribution de la forme I_3^- à la majeure partie de l'iode sorbé par un matériau cellulosique a déjà été suggérée. Nous venons de voir (paragraphe 1 de ce chapitre)

qu'il en a été de même pour la sorption d'iode par les constituants de l'amidon, comme par d'autres polymères naturels ou de synthèse. Cependant, dans le cas d'un sorbant cellulosique, la plupart des auteurs qui l'ont soit proposée, soit admise, n'observent pas d'influence notable de la concentration en KI de la solution d'essai sur le taux de sorption iodée, alors que, dans ces conditions, il apparaît logique de s'attendre à un accroissement de ce dernier avec le degré d'ioduration de la solution, ce que nous avons toujours constaté dans nos essais. Nous faisons abstraction ici du travail de OKAJIMA (⁴¹) qui trouva plutôt une diminution de la sorption d'iode avec l'augmentation de la concentration en KI, car il opère en milieu quasi saturé en sulfate de sodium, ce sel contrariant l'effet de l'iodure de potassium sur la sorption de l'iode, comme nous l'avons montré dans le chapitre VIII : plus la concentration en KI augmente, moins l'effet de relargage du sulfate se fait sentir.

Dans cet ordre d'idée, puisque les iodures (comme les chlorures et les bromures et contrairement aux sels oxygénés) augmentent la solubilité aqueuse de l'iode, on devrait s'attendre à une diminution de la sorption quand ils sont ajoutés au milieu de réaction. Or, paradoxalement, toute addition supplémentaire d'iodure à une solution d'iode (déjà iodurée ou non) entraîne la sorption d'une nouvelle quantité d'halogène. Cela ne s'explique que parce que l'iodure transforme l'iode en une espèce plus facilement sorbable, en l'occurrence l'espèce I_3^- .

La sorption d'iode sous la forme d'ions triiodure trouve une nouvelle confirmation dans le fait qu'elle s'accompagne d'une diminution de la concentration du liquide externe en cations K^+ , de sorte que le passage de l'iode dans la phase semi-solide se ferait essentiellement sous la forme du complexe KI_3 . En effet, il a été vu que la concentration des ions K^+ d'une solution aqueuse contenant uniquement de l'iodure de potassium (à raison de 4 g/l) ne subissait pas de changement appréciable par immersion d'une prise d'essai de cellulose Whatman ; au contraire, l'immersion de la cellulose dans des solutions d'iode contenant 4 g/l de KI occasionnait une baisse sensible de la concentration des ions alcalins, baisse d'autant plus forte que la solution étudiée était plus concentrée en iode, et donc qu'il y avait davantage d'iode sorbé.

Il en est de même pour le comportement des ions I^- . L'étude des résultats contenus dans le tableau XVIII fait ressortir que la cellulose ne manifeste qu'une tendance très limitée à fixer les ions I^- contenus dans une solution aqueuse de KI. En solution très diluée on enregistre même une sorption "négative" de ces ions parce que leur sorption réelle est trop faible pour contrebalancer dans la solution l'effet causé par la rétention, par la cellulose, d'une certaine quantité d'eau qui devient non solvante pour le soluté traceur.

Il en est tout autrement lorsque les solutions étudiées contiennent de l'iode. On observe alors une diminution de la concentration en iodure du milieu d'imprégnation d'autant plus sensible que la quantité d'iode sorbée est elle-même plus importante. Cela se comprend aisément si l'on accepte le fait que l'iode est retenu essentiellement par la cellulose sous une forme complexée par l'iodure de potassium, comme c'est le cas dans l'espèce KI_3 . De plus, on a remarqué, lorsque la sorption d'iode n'est pas trop faible (Q/p au moins égal à 7), que la sorption de trois molécules d'iode entraînait la fixation de deux ions iodure.

Il y a quelques difficultés à donner une signification à ce rapport. En effet, si tout l'iode sorbé l'était sous la forme I_3^- , toute molécule I_2 , au cours de sa fixation sur le polymère, entraînerait un ion I^- pour former stoechiométriquement l'espèce I_3^- , et le rapport (I^- entraîné)/(I_2 sorbé) serait égal à l'unité. L'obtention, dans nos essais, de la valeur fractionnaire $2/3$ pour ce rapport semblerait indiquer que la cellulose plongée dans des solutions iodo-iodurées, modérément concentrées, puise du milieu extérieur deux molécules de KI_3 pour une molécule de I_2 pour les associer sur place, sur le site même, en un complexe $(KI_4)_2$. On peut penser également que si le rapport (I^- entraîné)/(I_2 sorbé) est inférieur à 1, c'est que l'iode peut se fixer sous d'autres formes que l'espèce KI_3 , notamment en tant qu'iode moléculaire ou en tant que polyiodures supérieurs à KI_3 , comme $(KI_4)_2$, qui accompagnent la formation de triiodure au sein des solutions iodo-iodurées.

Quoiqu'il en soit, le rôle de l'iodure de potassium est prépondérant dans la sorption de l'iode. L'effet de sa concentration dans le milieu sur le taux de sorption mesuré à l'équilibre est manifeste (Fig. 12 et 13) et s'explique par l'accroissement de la concentration de l'iode complexé. L'iodure de potassium

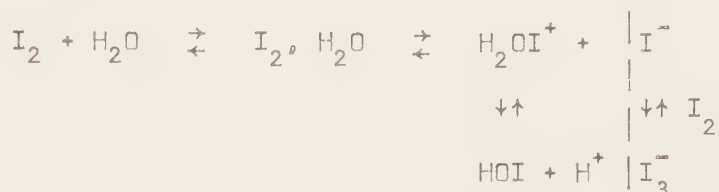
influe également sur la sorption d'iode en augmentant le gonflement aqueux de la cellulose (HESS (⁴⁰)) ; de même, STAMM (^{35, 41}) a montré lui aussi que les solutions saturées d'iodure gonflent la cellulose de bois plus fortement que l'eau, alors que les solutions de sulfate (sel que nous avons également utilisé) n'ont pas d'effet sur le gonflement.

Mais la présence de KI dans la solution d'essai rend malaisée l'interprétation des résultats obtenus, relativement à la détermination de l'espèce iodée sorbée tout au moins, par suite de la complexité du milieu de sorption. C'est pourquoi nous avons utilisé des solutions d'iode dans l'eau pure ou dans des liquides organiques, ne contenant plus donc le sel alcalin.

En milieu purement aqueux la sorption d'iode est positive ; l'interaction entre l'iode et la cellulose n'est pourtant pas quantitativement plus importante que l'interaction entre l'eau et la cellulose. En fait, la cellulose se trouve être complexée avec l'eau avant d'entrer en interaction avec l'iode, et la présence de l'iode n'entrave guère la formation du complexe cellulose-eau, responsable du gonflement des fibres. Autrement dit, la solvation de la cellulose précède d'une manière indépendante l'interaction de l'iode avec la cellulose, les molécules de celui-ci n'étant pas en mesure de déplacer les molécules d'eau de leurs sites de fixation. La sélectivité de la sorption iodée observée, c'est-à-dire la faculté qu'a l'iode de quitter la phase aqueuse environnante pour aller se fixer sur la cellulose solvatée atteste cependant que cette dernière contient des sites d'attraction accessibles à l'iode. L'image simple qu'on peut se faire consiste à admettre que les groupements hydroxyles accessibles (dans les régions non-cristallines), fortement hydrophiles, sont saturés par les molécules d'eau, mais que d'autres groupements polarisables (oxygènes acétaliques) constituent des points d'attraction sur lesquels l'iode peut se coordonner plus facilement que l'eau.

Le problème qui se pose alors est de savoir sous quelle forme l'iode est sorbé à partir de solutions aqueuses ne contenant pas d'iodure de potassium. Là encore, il est possible que les ions triiodure jouent un rôle essentiel. En effet, les solutions d'iode dans l'eau, même en absence d'iodure, développent, par

suite de l'hydrolyse de l'iode, un mécanisme de formation de l'ion I_3^- . Le mécanisme suivant a été proposé par *WILLE* et *GOOD* (⁹⁶). Puisque les solutions de l'iode dans l'eau sont brunes, la formation d'un complexe d'association du type 1 : 1, comme avec les alcools, est naturellement présumée. On aurait donc les réactions équilibrées suivantes :



Ainsi *KONTOS* et *BECKMANN*, étudiant au spectrophotomètre le système amylose-eau-iode-iodure, conclurent à la formation du complexe amylose-triiodure $Am I_3^-$, même en absence d'iodure (⁷⁷). Il peut donc en être de même avec la cellulose. Cependant, les essais faits à pH = 2 et à pH = 1,22 en utilisant des solutions d'iode exemptes de KI (tableau XX) ont montré que l'iode moléculaire est susceptible de se sorber.

Toutefois, la sorption de l'iode moléculaire doit être faible et limitée, comme l'a observé *DOPPERT* (⁵⁹) sur des fils à pneus en rayonne, c'est pourquoi nous ne l'avons pas décelé lorsque l'iode est en solution dans un liquide organique anhydre (où il est présent en tant que molécules I_2), car les solvants utilisés ne gonflent pas (ou très peu) la cellulose. *CHITALE* (³⁹) a bien constaté une sorption de l'iode en solution dans le méthanol ou le benzène, mais il utilisait un échantillon de viscose. Bien que la sorption d'iode en solution dans des liquides organiques est connue avec de nombreux sorbants, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux portant sur les fibres cellulosiques dont les résultats confirment ceux obtenus par *CHITALE*. Signalons que *MAJURY* (⁴⁹), introduisant un film d'acétate de cellulose secondaire dans la liqueur violette que donne l'iode dissous dans CCl_4 , remarque que le film imprégné montre seulement le spectre d'absorption caractéristique de l'ion I_3^- , comme lorsqu'il est immergé dans une solution d'iode iodurée. Il attribue l'apparition de l'ion I_3^- dans l'acétate de cellulose à l'iodation des groupes acétyles, réminiscence du schéma proposé par *HILDEBRAND* (⁹⁷) pour expliquer la présence de l'ion I_3^- dans les solutions d'iode dans l'acétone :



5) *Influence du gonflement - Rôle de l'eau.* - Du point de vue de l'adsorption, la cellulose est généralement considérée comme un adsorbant poreux à gonflement limité. La capacité de sorption d'une cellulose est intimement liée à son degré de gonflement. Le pouvoir gonflant d'une substance à l'égard de la cellulose semble être lui-même lié à la polarité de cette substance, à sa possibilité de former des liaisons hydrogène et au faible encombrement de ses molécules (⁹⁸), ce qui est bien en accord avec les résultats que nous avons obtenus concernant le gonflement de la cellulose Whatman par l'eau et par divers liquides organiques. L'eau qui réunit les trois conditions sus-citées produit un gonflement appréciable, tandis que parmi les autres liquides étudiés, seuls le dioxanne, capable d'établir des liaisons hydrogène avec le polymère et le nitrobenzène, polaire, manifestent quelque action gonflante.

L'effet du gonflement sur le pouvoir de sorption d'une cellulose paraît dû à deux causes. 1- D'une part, le gonflement augmente considérablement la surface interne et multiplie ainsi les sites d'adsorption. *STAMM* (⁹⁵, a) trouve que la surface interne de la cellulose, de l'ordre de 2 000 cm²/g seulement avant le gonflement à l'eau, peut atteindre 3 000 000 cm²/g après celui-ci. 2- D'autre part, par son action sur la structure poreuse de la cellulose, il facilite l'absorption du produit à adsorber. Le rôle du gonflement dans l'accessibilité du produit à l'intérieur de la cellulose a été illustré par les expériences de pénétration du glycérol dans les filaments modèles de *HERMANS* (⁹⁹) : le glycérol, pourtant polaire et apte à former des liaisons hydrogène, ne peut, étant donné la dimension par trop élevée de sa molécule, diffuser à l'intérieur de la cellulose que si celle-ci a été préalablement gonflée à l'eau. Il y a là un facteur d'arrêt géométrique, mécanique pour ainsi dire, indépendant de la nature chimique de la substance.

Ces considérations font apparaître le rôle très important joué par l'eau dans toute sorption par la cellulose d'un corps en solution aqueuse. En effet, l'eau, grâce à la petitesse de sa molécule, alliée à sa grande capacité de formation de liaisons hydrogène, est un agent de gonflement des plus efficaces de la macromolécule cellulosique, tapissée en son intérieur d'hydroxyles libres, non engagés dans des édifices structuraux "cristallins", disponibles par conséquent à entrer en interaction avec les molécules d'eau. L'eau agit donc en tant qu'ouvreuse de la structure compacte de la cellulose, la rendant accessible à un corps

possédant des molécules plus encombrantes que la sienne.

Ainsi, un soluté dissous dans un liquide incapable de déterminer le gonflement intime de la fibre n'est nullement (ou très peu) sorbé par la cellulose. Mais il suffit de gonfler au préalable la fibre à l'eau pour que ce soluté diffuse promptement dans le substrat humide suivant son indice d'accessibilité propre.

On peut comprendre alors pourquoi l'iode dissous dans un liquide organique anhydre, dans lequel il est présent à l'état de molécules libres I_2 , n'est point sorbé par la cellulose (séchée préalablement à l'expérience), surtout si l'on admet une certaine spécificité de celle-ci à fixer l'iode sous forme de tri-iodure.

6) *Signification et importance de l'eau non solvante à l'égard de l'iode.*— L'eau, dont l'action est si déterminante dans le phénomène, nuit cependant à sa simplicité. Une fraction de l'iode sorbé est masquée, en effet, par la sorption simultanée d'une certaine quantité de l'eau de gonflement. Cette eau sorbée devient, de ce fait, tout à fait non solvante vis-à-vis de l'iode de la solution. C'est cette fraction de l'eau de gonflement, dépourvue de toute action solvante à l'égard de l'iode, que nous avons désignée par le sigle E N S, lorsqu'elle est exprimée en gramme et rapportée à 1 g de cellulose.

Il était dès lors primordial de situer l'importance de l'intervention de E N S dans l'estimation de l'iode sorbé. Disons tout de suite que la sorption d'eau est très importante et qu'elle dépasse, souvent de beaucoup, la sorption d'iode. Il faut mettre, en effet, l'accent sur le fait que la diminution de la concentration en soluté (iode) ne traduit pas, en valeur absolue, une fixation du soluté supérieure à celle du solvant. Cela est surtout vrai dans le cas des solutions diluées.

Prenons un exemple particulièrement significatif : celui d'une solution aqueuse quasi saturée en iode à 25°C. A cette température la solubilité de l'iode dans l'eau pure est de 0,34 g/l, fournissant une fraction molaire de saturation

extrêmement faible de $2,41.10^{-5}$. D'autre part, à la température considérée, le coefficient de partage apparent est de 0,5 et la teneur en iode de la cellulose Whatman est donc de $0,5 \times 0,34 = 0,17$ mg/g.

Pénétrons-nous bien maintenant de la signification de E N S tel que nous l'avons défini ; c'est la quantité d'eau (en g) liée à 1 g de cellulose sèche qui devient entièrement non solvante à l'égard du soluté traceur (l'iode dans notre cas). E N S est connu pour être de nature hétérogène et se composerait de trois fractions (¹⁹). La première est l'eau d'hydratation vraie, chimiquement liée à la cellulose et ayant perdu tout pouvoir solvant. La deuxième est une eau d'occlusion géométrique qui se trouve localisée dans les micropores du polymère et qui devient ainsi non accessible aux molécules plus volumineuses du soluté. La troisième fraction, enfin, ne serait qu'une eau partiellement non solvante, accusant un certain déficit en soluté, déficit qui peut être dû à un effet lyotrope négatif de la cellulose et, dans le cas de traceurs anioniques, à la répulsion exercée par les charges négatives de la cellulose (effet *DONNAN*). Cette dernière fraction peut théoriquement être subdivisée en deux parties : une partie solvante au même titre que l'eau extérieure et une autre, totalement non solvante, qui, avec l'eau d'hydratation vraie et l'eau d'occlusion géométrique, constitue E N S.

Donc E N S dépend du soluté et ne peut être mesuré avec quelque exactitude que si celui-ci est tout à fait inerte vis-à-vis de la cellulose. En l'absence d'une donnée expérimentale directe, nous allons admettre que la quantité d'eau non solvante à l'égard de l'iode est de 64 mg par gramme de cellulose Whatman (E N S = 0,064), de l'ordre de celle déterminée par *DANG VU BIEN* (¹⁹) à l'égard de l'éthanol dont le volume molaire est comparable à celui de l'iode. Il s'ensuivrait qu'à la concentration saturante de l'iode dans l'eau, 1 g de cellulose fixe 0,17 mg d'iode et 64 mg d'eau, 376 fois plus d'eau (en poids) que l'iode, soit une molécule d'iode fixée pour 5300 molécules d'eau immobilisée. Encore faut-il préciser que la valeur 0,064, obtenue avec l'éthanol, n'est qu'une valeur apparente, par suite de la sorption simultanée de molécules d'alcool (lesquelles, comme les molécules d'eau peuvent établir des liaisons hydrogène avec les groupements OH de la cellulose), donc au-dessous de la valeur réelle.

Cependant, étant donné que dans la solution il y a une quantité beaucoup plus élevée de molécules d'eau que de molécules d'iode, le phénomène est en définitive plus sélectif pour l'iode que pour l'eau et nous observons une diminution de la concentration du soluté. En effet, reprenons la formule (7) de la page 55, donnant $K_{\text{réel}}$ en fonction de K_{apparent}

$$K_{\text{réel}} = K_{\text{app.}} + E N S = 0,5 + 0,064 = 0,564$$

On voit que $E N S$ se trouve juxtaposé à K et non à Q/p . Si l'on admet la valeur de 0,064, l'incidence de $E N S$ sur la sorption de l'iode se réduit, dans le cas exposé ici, à une diminution de K de 0,564 à 0,5, soit un abaissement de 11 %. Cette incidence deviendra d'autant plus faible que la valeur de $K_{\text{app.}}$ sera plus élevée.

111.

ETUDE COMPAREE DE LA SORPTION D'IODE
PAR DIVERSES VARIETES CELLULOSIQUES

I - MATERIEL UTILISE

Pour ce travail, nous avons utilisé des échantillons appartenant à diverses variétés cellulosiques, de cristallinité différente, dont le classement par taux de sorption iodée croissant est le suivant :

1/ Cellulose cristalline

- *Avicel*, cellulose microcristalline, préparée par l'"American Viscose Corporation", selon *BATTISTA* et coll. (¹⁰⁰) par dépolimérisation de la molécule de cellulose.

2/ Cellulose native

- Coton (Texas), fluidité 3,2
- Divers papiers à filtrer ou à chromatographie :
 - . papier Arches (n° 10.136 - 302)
 - . papier Whatman n°s 1, 2 et 3
 - . papier Whatman n° 544 : papier durci par un traitement en milieu acide, exempt de cendres (0,008 %).

3/ Cellulose mercerisée

- Coton d'Egypte longues fibres, variété Ménoufi, mercerisé à la soude à 23 %.

4/ Cellulose régénérée

- Rayonne viscose (CETEA), 150 deniers, 25 brins
- Cellophane (VISCORA), sous forme de boyaux (type Nojax)
- Fibranne brillante, 1,5 den./32 mm.

5/ Dérivés cellulosiques

- Méthylcellulose pour chromatographie (SERLABO)
- Méthylhydroxyéthylcellulose
 - . Tylose MH 200 g (granulés)
 - . Tylose MH 200 p (poudre)
- Ethylcellulose (Ethocel), 50 centipoises.

II - VALEURS COMPARATIVES DU GONFLEMENT A L'EAU A 25° ET A 0,5° DES DIFFERENTS ECHANTILLONS

Le tableau XXII donne les quantités d'eau retenues par un gramme de chaque échantillon à 25° et à 0,5°C dans les conditions standardisées qui ont été décrites à propos des mesures des degrés de gonflement du papier Whatman par les divers solvants organiques étudiés.

Il est bien entendu que ces valeurs ne correspondent pas au gonflement pondéral aqueux vrai. La quantité d'eau retenue mesurée dépend, dans une certaine mesure, du mode opératoire (vitesse et temps de centrifugation notamment) ; mais le mode opératoire étant le même pour chaque échantillon, la comparaison des taux de gonflement mesurés demeure valable. A noter que la quantité d'eau retenue par le papier Whatman à 25° ou à 0,5°, déterminée par cette méthode, est exactement la même, à la température correspondante, que celle obtenue par sorption d'eau à 65° RH (Fig. 1).

Les dérivés cellulosiques, ayant une molécule différente de celle de la cellulose, ne figurent pas dans ce tableau ; d'ailleurs, la méthylcellulose et les tyloses donnent des sols.

TABLEAU XXII

Taux de gonflement pondéral (en g d'eau par g d'échantillon)

Echantillon	24 - 26°C			0 - 4°C	
Avicel	1,055	0,96		1,07	1,05
Coton	0,60	0,55		0,78	
Papier Arches	0,73			0,90	
Papier Whatman n° 1	0,725	0,70	0,72	0,88	0,90
	0,715	0,74	0,745		
Papier Whatman n° 544	0,725	0,73		0,83	0,815
Coton mercerisé	0,75	0,67		0,80	
Cellophane	1,665	1,49		1,28	1,34
Rayonne	0,91	0,875		0,93	0,94
Fibranne	1,11	1,145		1,185	1,19

III - ISOTHERMES D'ADSORPTION

Le tableau XXIII montre, par comparaison des résultats rapportés dans les colonnes 1 et 2, que l'effet de la température est toujours très important, quel que soit l'échantillon utilisé ; il en est de même pour le degré d'ioduration de la solution (comparaison des résultats rapportés dans les colonnes 2 et 3). L'effet de la dessiccation préalable à 105°C est, lui, à peu près inopérant : on peut donc, comme dans les méthodes de mesure du degré de cristallinité, opérer avec un échantillon préalablement séché sans entraîner une modification notable de son pouvoir sorbant.

Exception faite des tyloses, l'effet de la concentration en iode a été mis en évidence par l'établissement à 25° et à 0,5°C d'isothermes de sorption établies avec des solutions d'iode de degré d'ioduration $r = 8$. Les papiers Whatman n° 2 et 3, ainsi que le papier Arches et le coton (natif) donnent des résultats en tous points comparables à ceux du papier Whatman n° 1 et les isothermes dégagées sont pratiquement confondues. Sur la figure 18 sont représentées diverses isothermes à 25° d'allures nettement différentes suivant l'échantillon utilisé : quasiment linéaire dans le cas du coton mercerisé, l'allure devient sigmoïdique dans le cas des celluloses régénérées et hyperbolique avec les éthers cellulosiques, tandis que sur une autre échelle (Fig. 22), l'isotherme de l'Avicel présente une légère courbure, mais dont la concavité serait inversée par rapport à l'isotherme du papier Whatman. En conséquence, la relation de Freundlich valable avec les échantillons de cellulose native se trouve être plus ou moins en défaut dans les autres cas.

La relation de Langmuir, elle, ne vérifie aucune isotherme, du moins pour tout le domaine de concentration étudié.

TABLEAU XXIII

Influence de la température, de la concentration en iodure du milieu d'imprégnation et de la dessiccation préalable à 105°C de la cellulose d'essai (chiffres entre parenthèses) sur les taux de sorption d'iode K ($K = \frac{C/r}{C_2}$) de diverses espèces cellulosiques mesurés à l'aide de solutions 0,025 M en I_2 .

Echantillon	t = 0,5°C $C_{KI} = 0,2 \text{ M}$ (r = 8)	t = 25°C $C_{KI} = 0,2 \text{ M}$ (r = 8)	t = 25°C $C_{KI} = 3,2 \text{ M}$ (r = 128)
Avicel	1,515 1,497	0,764 0,796	1,374 1,374
Coton (natif)	3,500 3,470 (3,510)	2,159 2,159	3,941 3,943 (3,952)
Papier Arches	3,560 3,554 (3,647)	2,064 2,060	3,515 3,560 (3,644)
Papier Whatman n° 1	4,250 4,250 (4,310)	2,613 2,633 2,534	4,301 4,302 4,319 4,311 (4,322)
Papier Whatman n° 544	6,131 6,174 (6,058)	3,546 3,541	6,405 6,477 (6,422)
Coton mercerisé	8,564 8,718 (8,630)	5,803 5,767 5,796 5,835	10,71 10,74 (10,84)
Rayonne	9,493	5,843 5,822	11,03 11,00 (11,94) (11,81)
Cellophane	10,02 10,02	6,468	13,31
Fibranne	16,79 16,76 (17,32)	9,358	26,18 26,13 (25,44)
Ethylcellulose	694,24	245,90	317,08 312,50 (268,56)

ISOTHERMES DE SORPTION D'IODE PAR DIVERS ECHANTILLONS CELLULOSIQUES

($t = 25,0^{\circ}\text{C}$, $r = 8$)

Q/p

Figure 18



Remarques.-

1) Il faut signaler le cas particulier de la méthylcellulose qui, dans l'eau, donne des sols transformables en gels suivant la température (¹⁰¹). Les mesures de sorption sont faites alors par une méthode de "dialyse d'équilibre" : le sol de méthylcellulose est introduit dans un boyau de cellophane qui, une fois fermé, est immergé dans la solution d'essai ; on détermine alors la sorption totale (méthylcellulose, plus cellophane) de laquelle on retranche la sorption produite par la cellophane seule à la même concentration d'équilibre et qui est connue par l'établissement préalable de son isotherme. Le système de *SCHWERTASSEK* n'est pas en défaut dans ce cas, car en milieu saturé en sulfate, la méthylcellulose précipite de ses sols.

2) Le mode opératoire mis au point avec le papier Whatman a dû subir quelques modifications avec certains échantillons, concernant soit la quantité de substance mise en oeuvre, soit le temps dévolu à la mesure. On s'est aperçu en effet qu'après 24 h de contact à 25°C, l'équilibre n'était pas atteint dans le cas du coton mercerisé et des éthers de cellulose et dépendait largement du degré et de la durée de l'agitation. En conséquence, les temps de contact suivants ont été choisis (avec agitation fréquente et violente) :

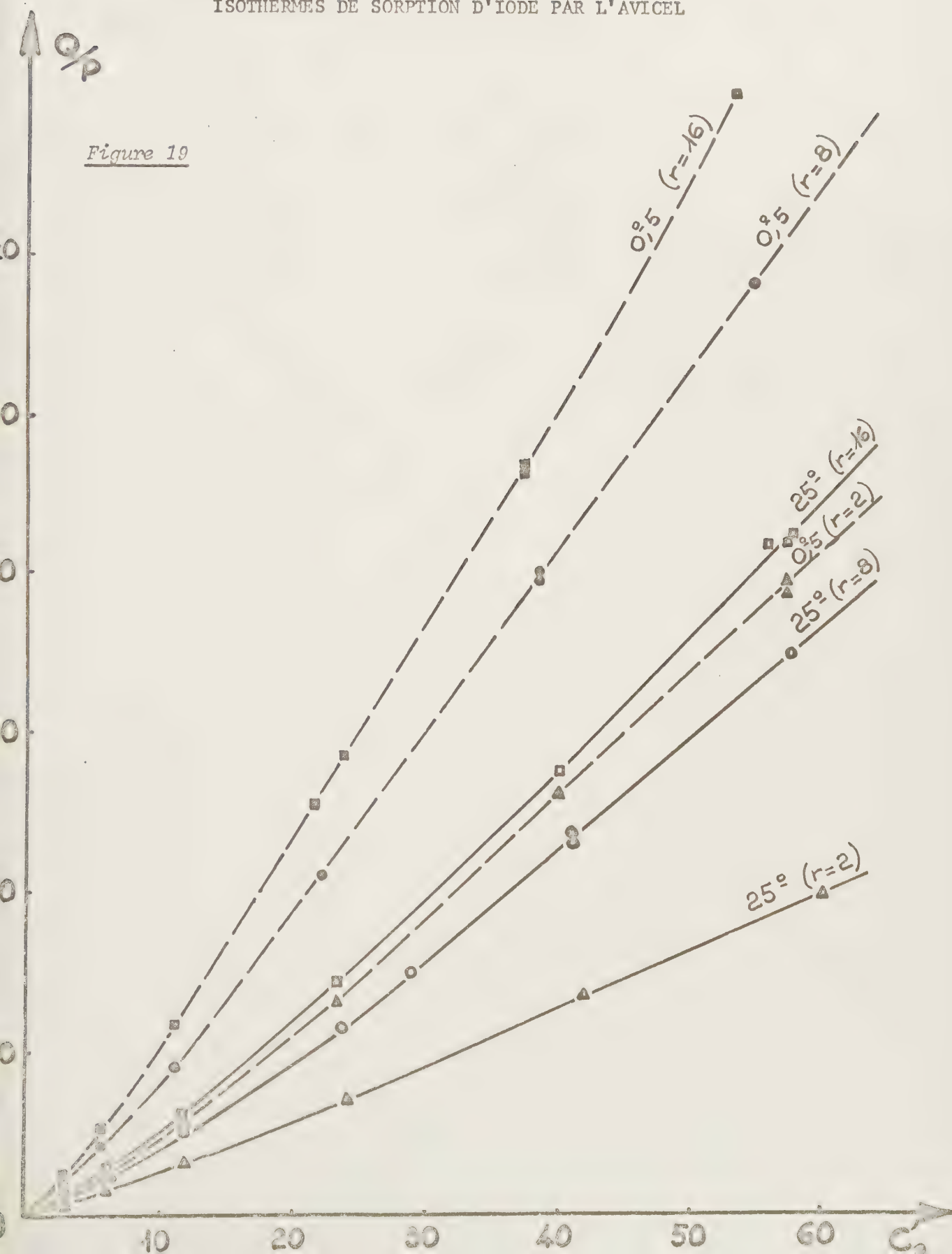
- coton mercerisé : 60 h à 25° et 90 h à 0,5°C,
- méthylcellulose : 120 h à 25° et 168 h à 0,5°C, (dialyse)
- éthylcellulose : 135 h à 25° ainsi qu'à 0,5°C.

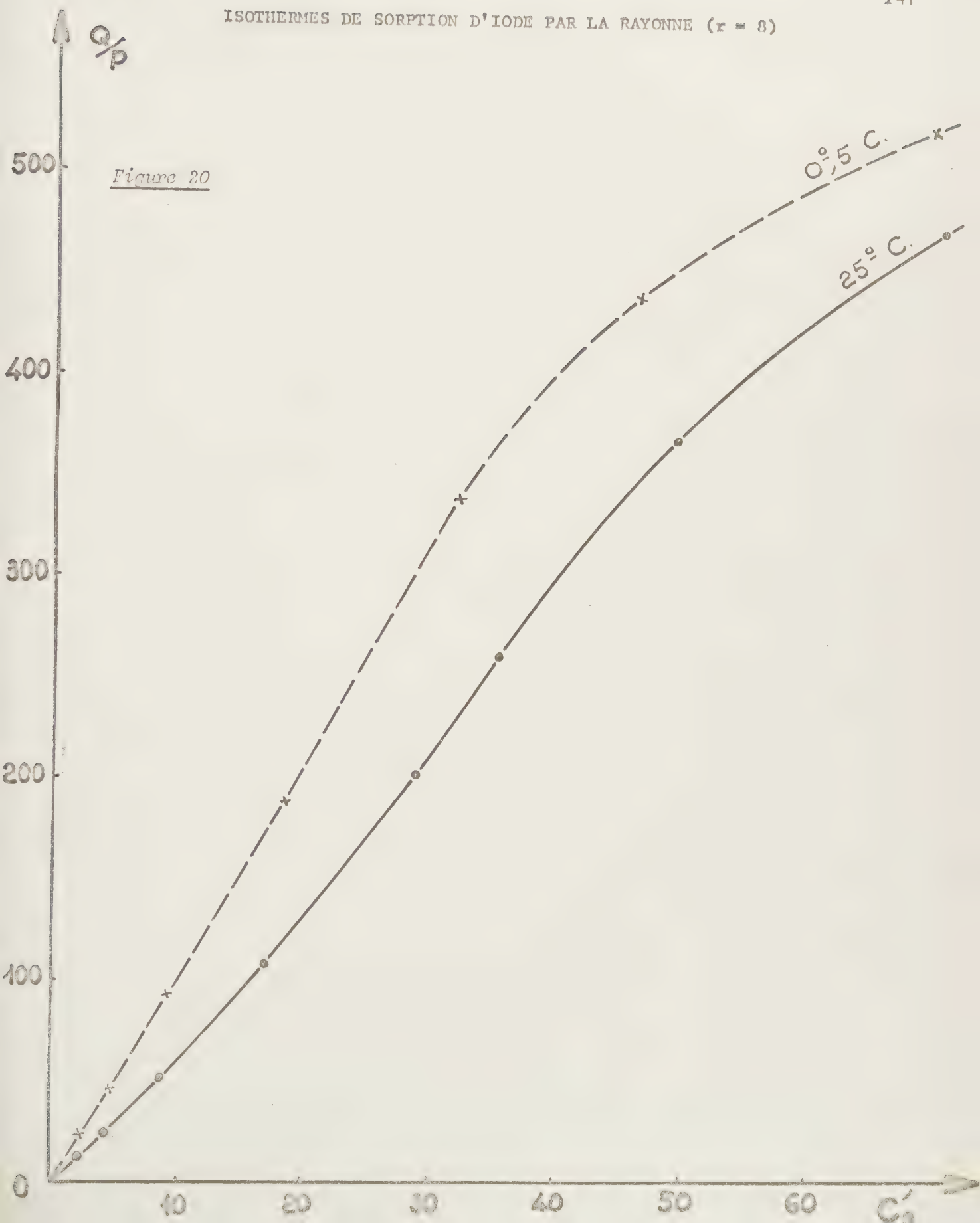
La quantité de matière à utiliser a été fixée à 1 g pour le coton (natif), 1,5 g pour l'éthocel et le coton mercerisé, 2 g pour la rayonne et la fibre et 4 g pour les autres échantillons, excepté pour la méthylcellulose (utilisée sous forme de sols peu concentrés).

3) L'Avicel, constitué de microcristaux individuels, est donc d'une importance théorique toute particulière. C'est pourquoi nous donnons pour ce produit, en plus des isothermes à 25° et à 0,5°C construites avec des solutions de degré d'ioduration $r = 8$, d'autres isothermes à ces mêmes températures, mais dont le degré d'ioduration r des solutions utilisées est respectivement égal à 2 et à 16 (Fig. 19). Comme avec le papier Whatman, on obtient un faisceau d'isothermes à chacune des deux températures pour des solutions d'essai de r variable, le taux de sorption étant plus élevé à la température la plus basse ; ceci dénote une

ISOTHERMES DE SORPTION D'IODE PAR L'AVICEL

Figure 19



ISOTHERMES DE SORPTION D'IODE PAR LA RAYONNE ($r = 8$)

ISOTHERMES DE SORPTION D'IODE PAR L'ETHYLCELLULOSE ($r = 8$)



sorption de même nature dans les deux cas, bien que l'Avicel soit une cellulose entièrement cristalline, la sorption plus élevée de la cellulose Whatman étant à mettre sur le compte des fractions amorphes, plus accessibles, qu'elle comporte.

4) Pour un échantillon donné, les isothermes établies à 25,0 et à 0,5°C à partir de solutions de même degré d'ioduration ($r = 8$) présentent la même allure, la sorption d'iode étant toujours plus élevée, aux concentrations étudiées, à la température la plus basse. Ainsi l'allure particulière des isothermes à 25,0°C obtenue soit avec l'avicel (légèrement convexe par rapport à l'axe des concentrations, soit avec les échantillons de cellulose régénérée (sigmoïde), soit encore avec les éthers de cellulose (hyperbolique), est conservée à 0,5°C, comme il est montré sur les figures 19 (avicel), 20 (rayonne) et 21 (éthylcellulose). En outre, il ressort de l'examen de ces figures que le décalage entre les isothermes établies aux deux températures est, relativement, d'autant plus important que l'échantillon manifeste, à l'égard de l'iode, un pouvoir sorbant plus faible.

IV - SORPTION D'IODE PAR LA CELLULOSE WHATMAN HYDROLYSEE

L'hydrolyse acide d'un échantillon de cellulose entraîne une dissolution rapide de la matière amorphe⁽¹⁰²⁾ et si on opère dans des conditions telles que toutes les zones amorphes se trouvent détruites, la fibre est alors transformée en une suite de cristallites constitués de faisceaux de petits cristaux qui ont conservé l'orientation qu'ils avaient dans la fibre⁽¹⁰³⁾. Il était alors intéressant d'étudier le comportement du papier Whatman n° 1 ainsi traité immergé dans une solution iodo-iodurée, puisque la fraction amorphe de la fibre, à fort pouvoir sorbant, a disparu.

Dans ce but, nous avons hydrolysé l'échantillon en l'introduisant pendant 15 à 20 minutes dans un bain d'acide chlorhydrique concentré (2,5 N) à 105°C. Le résidu, une fois lavé jusqu'à neutralité des eaux de lavage et séché, peut alors être utilisé dans les mesures de sorption. Ce mode opératoire conduit à la destruction totale de la matière amorphe de la fibre cellulosique⁽¹⁰³⁾.

Le papier Whatman traité de la sorte manifeste encore à l'égard de l'iode un pouvoir sorbant qui, bien que plus faible que celui montré par le papier non traité, n'est pas pour autant négligeable. Cela infirme, si besoin était, l'hypothèse selon laquelle seules les fractions amorphes de la fibre sont susceptibles de fixer l'iode. Ajoutons que la sorption d'iode a été trouvée très rapide et que l'augmentation du degré d'ioduration de la solution d'essai ou la diminution de la température d'expérience ont toujours pour effet d'accroître le taux de sorption à l'équilibre.

On rend compte de la diminution du pouvoir sorbant subie par l'échantillon au cours de l'hydrolyse par la figure 22 sur laquelle sont tracées les isothermes à 25,0°C obtenues avec le papier hydrolysé et le papier non hydrolysé à partir de solutions de degré d'ioduration r égal à 8. Nous donnons également sur cette figure l'isotherme obtenue dans les mêmes conditions avec l'avicel qui est une cellulose constituée uniquement par des microcristaux individuels. Dans la préparation de l'avicel (^{100, 103}) on part en effet d'une cellulose de bois riche en dérivé α à laquelle on fait subir une hydrolyse acide selon le même mode opératoire que celui que nous avons appliqué au papier Whatman ; le produit obtenu est ensuite soumis à un travail de déchiquetage en opérant dans un appareil Waring Blender qui permet de libérer les microcristaux individuels des cristallites qu'ils constituent.

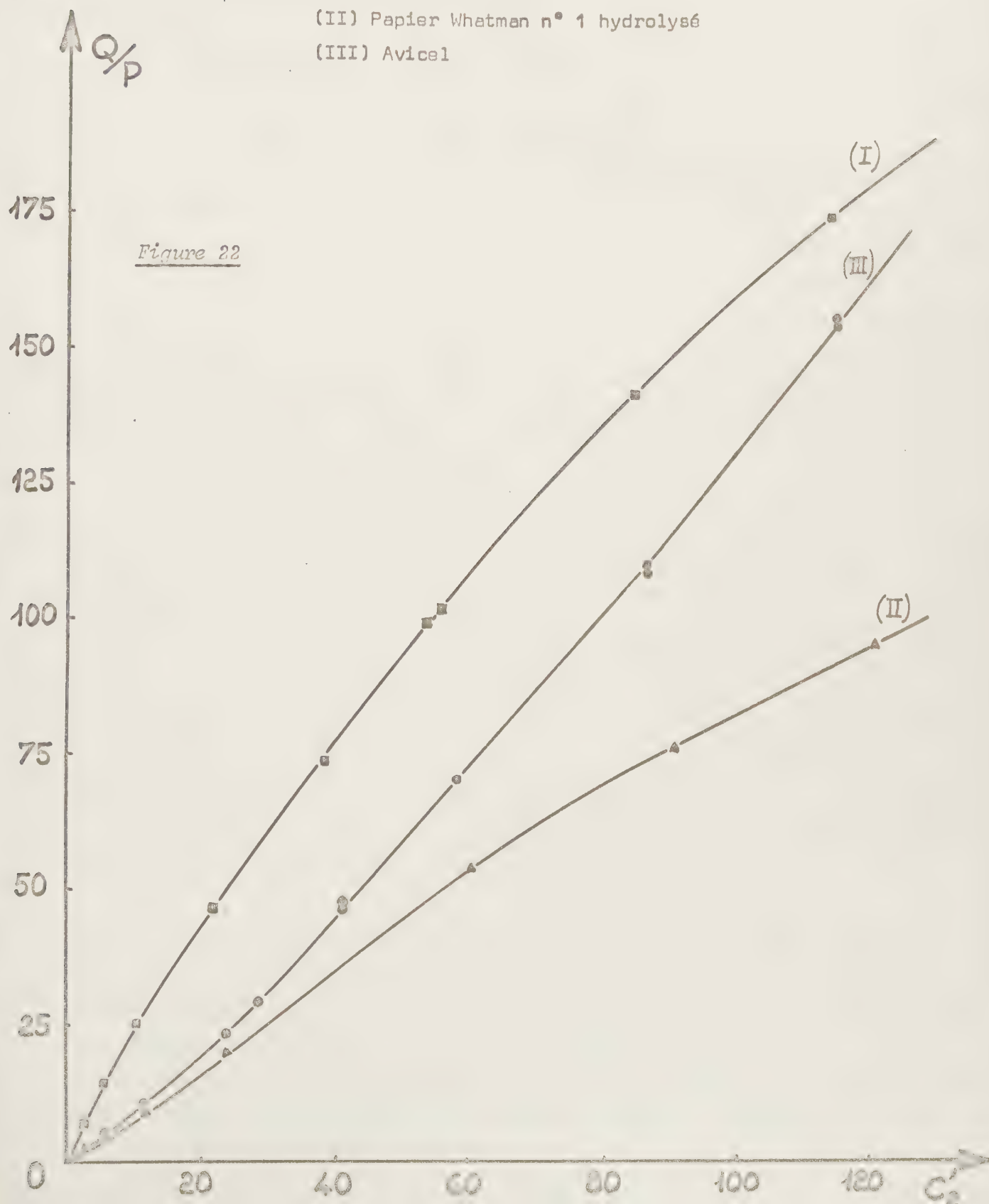
Sur la figure 22, on peut voir que le pouvoir sorbant de l'Avicel pour l'iode est supérieur à celui du papier Whatman hydrolysé. C'est que la surface des cristallites doit être plus accessible à l'iode que leur intérieur et ainsi l'Avicel, constitué de cristallites plus petits que le papier Whatman hydrolysé, possède, à poids égal, une surface externe plus importante, et donc un pouvoir sorbant plus élevé.

ISOTHERMES DE SORPTION D'IODE A 25°C ($r = 8$)

(I) Papier Whatman n° 1

(II) Papier Whatman n° 1 hydrolysé

(III) Avicel

Figure 22

V - EXAMEN DES METHODES UTILISEES DANS LA DETERMINATION DU DEGRE DE CRISTALLINITE

Nous avons utilisé les deux techniques suivantes :

1) Technique de *SCHWERTASSEK-HESSLER*.

Il s'agit de la technique de *SCHWERTASSEK* (³⁵) légèrement modifiée par *HESSLER* et *POWER* (⁴⁸). Un échantillon de 0,2 g de matière sèche est traité avec 2 ml de solution d'iode (5 g d'iode et 40 g de KI dissous dans 50 ml d'eau) ; après que l'échantillon et la solution aient été intimement mélangés pendant 3 mn, on ajoute exactement 100 ml d'une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium. Le flacon d'essai (bouché) est alors agité de façon intermittente et, au bout d'une heure, l'iode restant en solution est titré. Dans ce travail, les mesures ont été faites à 25°C et la solution de sulfate était saturée à 20°C.

2) Technique de *CHITALE*.

CHITALE (⁵⁰) pensa justement qu'on pouvait améliorer la reproductibilité du test en mettant initialement en contact avec l'échantillon un volume plus grand d'une solution d'iode plus diluée. La solution était préparée en dissolvant 3,125 g d'iode dans 25 g de KI et 30 g d'eau, en complétant à 1 litre avec une solution saturée en sulfate. 50 ml de cette solution sont alors mis en contact avec 0,3 g d'échantillon sec et contiennent approximativement la même quantité d'iode que 2 ml de la solution utilisée dans le test précédent. Après 3 mn de contact, on ajoute 50 ml d'une solution saturée de sulfate et, après une heure, l'iode restant en solution est titré ; dans nos conditions d'utilisation de cette technique, la température des essais était toujours de 25°C et la solution de sulfate était saturée à 20°C.

Le tableau XXIV donne les quantités d'iode sorbées (Q/p) par chaque échantillon par l'une ou l'autre technique. Bien que la composition des flacons témoins (essais à blanc sans échantillon) soit à peu près identique dans les deux modes opératoires, les valeurs de sorption mesurées pour chaque produit cellulosique sont différentes suivant la méthode de mesure utilisée, l'écart étant plus ou moins important (et quelquefois très important : rayonne, cellophane, fibranne, coton mercerisé) suivant l'échantillon.

TABLEAU XXIV

Tableau comparatif des quantités d'iode sorbées (Q/p)
 par différents échantillons cellulosiques
 suivant les techniques de *HESSLER* et de *CHITALE*

Echantillon	Méthode <i>HESSLER</i>	Méthode <i>CHITALE</i>
Tylose MH 200 p	346,28	330,45
Tylose MH 200 g	291,59	273,68
Méthyl-cellulose	293,55	266,07 267,43
Ethyl-cellulose	269,37	231,58 233,42
Fibranne	222,63	100,69 99,86
Cellophane	188,88	74,27 74,37
Rayonne	174,34	41,56 41,24
Coton mercerisé	67,49	24,33 23,93
Papier Whatman n° 544	66,41	38,91
Coton (natif)	44,22	27,30 26,90
Papier Whatman n° 1	41,97	28,73 28,67
Papier Arches	38,48	24,32
Avicel	27,90	22,30 21,72

Cela provient, principalement, du fait que les mesures ne sont pas faites à l'équilibre. Les tableaux suivants montrent en effet que les mesures de Q/p dépendent des conditions de temps imposées.

Pour le temps de contact 0 de la solution d'iode, le sulfate a été introduit avant la solution iodée. Il apparaît (tableau XXV) que la désorption en fonction du temps d'action du sulfate est importante (l'effet de relargage de celui-ci ne suffit pas à contrebalancer l'effet produit sur le système par l'énorme dilution du milieu : 100 ml de solution de sulfate saturée à 20° ajoutés à 2 ml de solution d'iode). Dans le tableau XXVI, c'est le contraire qu'on observe.

TABLEAU XXV

Technique *SCHWERTASSEK-HESSLER*

Temps écoulé avant l'addition de sulfate à la solution d'iode (minutes)	Temps après addition de sulfate (heures)			
	0,5	1	2	3
0		26,22		
3	45,38	42,53	39,54	37,77
15		47,81		

TABLEAU XXVI

Technique *CHITALE*

Temps écoulé avant l'addition de sulfate à la solution d'iode (minutes)	Temps après addition de sulfate (heures)			
	0,5	1	4	24
0		26,57		
0,5		28,87		
3	27,75	29,17	29,34	30,06
15		30,70		
120		31,90		

En outre, si on double les quantités de prise d'essai d'échantillon, il se produit une diminution de la quantité d'halogène sorbée relativement plus importante, avec un échantillon à pouvoir de sorption élevée (méthylcellulose) qu'avec un autre à faible pouvoir sorbant (papier Whatman n° 1), comme le montrent les résultats suivants :

<u>Echantillon</u>	<u>Prise d'essai</u>	<u>Méthode HESSLER</u>	<u>Méthode CHITALE</u>
Méthylcellulose {	300 mg	293,55	266,07 ; 267,43
	600 mg	210,56	185,32
Papier Whatman n° 1 {	300 mg	41,97	28,73 ; 28,67
	600 mg	38,51	28,69

En conséquence, le rapport $\frac{Q/p \text{ (échantillon testé)}}{Q/p \text{ (échantillon amorphe)}}$, donnant la fraction de matière amorphe de l'échantillon testé, dépend dans des proportions considérables de la quantité de substance utilisée.

VI - DISCUSSION ET CONCLUSIONS

1) Le fait le plus important à retenir est que, quel que soit l'échantillon cellulosique, la quantité d'iode sorbée est accrue par abaissement de la température d'expérience ou par augmentation du degré d'ioduration de la cellulose d'essai. Rappelons que les derniers auteurs qui ont étudié la question sont arrivés à des résultats différents. En effet, *HESS* ⁽⁴⁰⁾ trouve que la sorption d'iode varie dans le même sens que la température et *TANZAWA* ⁽⁴²⁾ n'a pas décelé d'effet notable du degré d'ioduration. La très nette influence de ce dernier paramètre sur la sorption d'iode, constatée dans notre travail, est en accord avec l'hypothèse que l'iode diffuse de la solution en tant que I_3^- (ion à structure linéaire).

L'interprétation des isothermes, établies à partir de solutions de même degré d'ioduration (r égal à 8), est difficile par suite de la grande complexité du phénomène, complexité due notamment au caractère particulier du sorbant cellulosique, au fait que l'on ne mesure que des valeurs apparentes de sorption et, surtout, à la présence d'iodure de potassium dans la solution. Le décalage des isothermes données par des échantillons de cellulose de nature différente est important ; dans l'ordre croissant de capacité de fixation d'iode, on a le classement suivant : cellulose cristalline < cellulose native < cellulose mercerisée < cellulose régénérée < éthers de cellulose. Un tel classement est bien en accord avec le fait que le pouvoir sorbant d'un échantillon est lié au pourcentage de matière amorphe (plus accessible) qu'il contient. Cependant, la sorption positive enregistrée avec l'avicel et la cellulose Whatman atteste que les régions ordonnées sont également susceptibles de fixer l'iode, la surface des cristallites étant accessible à ce dernier. Il est d'ailleurs possible que lorsque la concentration de l'iode dans la phase cellulosique commence à devenir importante, on assiste à la pénétration du sorbat à l'intérieur des cristallites, ainsi qu'il est montré dans les expériences de HESS. Notons encore que le pouvoir de sorption élevé des éthers de cellulose s'explique en partie par le caractère très basique des atomes d'oxygène des fonction éther à l'égard de l'iode (acide de Lewis).

Les isothermes ont des allures différentes suivant la nature de l'échantillon, mais ne forment jamais de palier. La relation de Langmuir, valable dans le cas théorique d'une adsorption limitée à la formation d'une couche monomoléculaire, ne vérifie aucune isotherme prise dans sa totalité. Il en est de même pour la relation de Freundlich qui ne s'applique qu'aux isothermes obtenues avec les échantillons de cellulose native, en excluant le domaine des solutions diluées. Il faut noter d'ailleurs que si certains auteurs ont obtenu des résultats de sorption d'iode en accord avec la relation de Langmuir ou, le plus souvent, avec celle de Freundlich, le domaine des concentrations étudiées était généralement beaucoup plus restreint que le nôtre et l'accord très approximatif. Signalons enfin que l'allure des isothermes serait sensiblement modifiée si on exprimait les concentrations d'équilibre en molalité : toutes les courbes représentées sur la figure 18 deviendraient dans ce cas concaves par rapport à l'axe des c_2^0 et s'apparenteraient davantage à l'isotherme de Freundlich.

2) *Observations sur la coloration.* - En ce qui concerne la coloration prise par les fibres de cellulose au contact des solutions iodo-iodurées, il s'est avéré que la teinte observée dépend des concentrations en iode et en iodure. En milieu faiblement concentré en iode peu (ou pas) ioduré, la cellulose prend une couleur jaune orangée qui vire au rouge brique quand le degré d'ioduration augmente ; la couleur brune apparaît avec l'augmentation de la concentration en iode, et lorsque celle-ci atteint des valeurs très élevées, l'échantillon devient noirâtre. Il est important de signaler qu'une coloration bleue est toujours obtenue au cours de la désorption de l'iode par lavage à l'eau si l'iodation de l'échantillon a été suffisante ; l'élimination ultérieure de l'iode jusqu'à désorption complète fait virer l'échantillon vers le violet et le rose de plus en plus clair avant que la cellulose ne reprenne sa couleur blanche d'origine.

Ces constatations sont à peu près les mêmes que celles faites par *SCHWERTASSEK* (⁴³⁻⁴⁴⁻⁴⁵). Rappelons que cet auteur attribue la teinte bleue à l'iode retenu dans les régions cristallines, la coloration brune étant due à l'iode présent dans les régions amorphes. Les régions amorphes étant les plus accessibles, la couleur brune apparaît d'abord et masque la couleur bleue, mais par épuisement partiel de l'iode (lavage), c'est l'inverse qui se produit : la couleur brune disparaît la première et la teinte bleue est alors révélée. Cependant, des échantillons dépourvus de zones amorphes, comme l'avicel ou la cellulose Whatman hydrolysée, n'ont pas pris une teinte tirant sur le bleu au cours de nos mesures de sorption.

Pour *HESS* (⁴⁰) la teinte bleue serait due, comme dans le cas du complexe iode-amidon, à la présence de chaînes polyiodées dans le matériau. Ces chaînes polymériques seraient formées dans les régions cristallines de la substance lorsque le milieu est suffisamment concentré en iode et migreraient dans les zones amorphes après que le lavage à l'eau ait éliminé le triiodure de potassium, responsable de la couleur brune.

3) *Sorption d'iode en tant que méthode de mesure du degré de cristallinité des fibres de cellulose.*— Nos essais sur les méthodes de *SCHWERTASSEK-HESSLER* et de *CHITALE* ont montré les défauts qu'elles comportent du point de vue de l'expérimentation. Tout d'abord, les mesures ne sont pas faites à l'équilibre et les quantités d'iode sorbées dépendent ainsi du temps d'action de la solution iodo-iodurée et de celui de la solution de sulfate. C'est pourquoi, bien que la composition de la solution finalement en contact avec l'échantillon soit à peu près la même dans les modes opératoires proposés par *HESSLER* d'une part et par *CHITALE* d'autre part, on obtient, pour un même échantillon, des valeurs de sorption différentes par chacune de ces techniques ; en outre, ces écarts sont, en valeur relative, variables suivant l'échantillon, ce qui fait que ces techniques conduisent à des valeurs différentes du degré de cristallinité d'un même matériau cellulosique, en admettant la validité du mode de calcul de *SCHWERTASSEK*. Il a été vu, de plus, que le changement des quantités en présence apporte des modifications importantes dans les taux de cristallinité mesurés, ce qui fait ressortir le caractère précaire et empirique du test.

Mais le principe même de ces techniques n'est pas sans défauts. On raisonne, en effet, comme si l'iode était sorbé uniquement par les parties amorphes de la cellulose alors que les cristallites, au moins à leur surface, sont également susceptibles de fixer l'iode, ainsi qu'il ressort de nos essais de sorption avec l'avicel ou le papier Whatman n° 1 hydrolysé. D'autre part, le choix des substances standards amorphes a été critiqué et *TANZAWA* (⁴²) émit des réserves sur la nécessité d'incorporer du sulfate au milieu de sorption. On peut faire remarquer encore qu'il n'est pas tenu compte des concentrations finales et que le pouvoir de sorption élevé de la méthylcellulose (choisie comme substance amorphe de référence) n'est pas uniquement à mettre sur le compte de sa structure, du fait de l'influence attractive de l'iode (acide de Lewis) par les atomes d'oxygène (basiques) des fonctions éther.

Enfin, l'idée même que la sorption d'iode puisse constituer une méthode de mesure du degré de cristallinité est à rejeter. Le pouvoir sorbant d'une espèce de cellulose dépend de son degré de cristallinité dans la mesure où

les régions ordonnées en cristallites demeurent inaccessibles au réactif. En admettant même l'absence de toute diffusion intra-cristalline, il n'en reste pas moins que la surface des cristallites est accessible à l'iode au même titre que les régions amorphes. De surcroît, l'efficacité de l'exclusion due à la cristallinité est sous la dépendance de la dimension et de l'orientation des cristallites qui ne conservent pas nécessairement les mêmes caractéristiques sur tout le parcours de la chaîne polymérique ou de la fibrille et qui peuvent aussi subir des modifications au cours de la sorption. D'autre part, si la cellulose amorphe consiste en un spectre continu de régions d'un degré de désordre variable, alors les espaces entre les chaînes polymériques vont être plus importants en certains endroits qu'en d'autres ; si bien que la fraction amorphe elle-même ne serait pas nécessairement accessible au même degré sur tout son parcours à l'espèce pénétrante.

Cependant, malgré toutes ces réserves, le test de sorption d'iode, simple et rapide, reste néanmoins utile pour déceler les changements de structure intervenus dans les fibres au cours des différentes phases des traitements qu'on leur fait subir.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) - HOWSMON (J.A.) *et* SISSON (W.A.) - Cellulose and cellulose derivatives,
2nd edn., High Polymers, Vol. 5, Interscience Publishers.
- (²) - QUIVORON (C.) *et* NEEL (J.) - Journal de Chimie Physique, 1966, 9, 1139,
1210 *et* 1223.
- (³) - MARCHESSAULT (R.H.), MOREHEAD (F.F.) *et* KOCH (J.) - J. Colloid Sci., 1961,
16, 327.
- (⁴) - St JOHN-MANLEY (R.) - Nature, 1964, 204, 1155 *et* J. Polymer Sci., part B,
1965, 3, 691.
St JOHN-MANLEY (R.) *et* WADEHRA (I.L.) - Makromol. Chem., 1966, 94, 42.
- (⁵) - ELLIS (J.W.) *et* BATH (J.D.) - J. am. chem. Soc., 1940, 62, 2859.
- (⁶) - NIKITIN (V.N.) - Zhur. Fiz. Khim. (Moskau), 1949, 23, 775.
- (⁷) - LIANG (C.Y.) *et* MARCHESSAULT (R.H.) - J. Polymer Sci., 1959, 37, 385 *et*
1960, 43, 71.
- (⁸) - MEYER (K.H.) *et* MARK (H.) - Ber., 1928, 61, 593.
- (⁹) - NORMAN (N.) - Text. Res. J., 1963, 33, 711.
- (¹⁰) - ANDRESS (K.R.) - Z. Phys. Chem., 1929, B 4, 190.
- (¹¹) - MARK (H.) - Am. chem. Soc., Meetg, Abstr. Papers, 1960, n° 138, 5 E.
- (¹²) - ANT-WUORINEN (O.) *et* VISAPÄÄ (A.) - Paperi ja Puu, Suomi, 1965, 47, 311.
- (¹³) - FRILETTE (V.J.), HANLE (J.) *et* MARK (H.) - J. am. chem. Soc., 1948, 70, 1107.
- (¹⁴) - WARD (K.) - Textile Research journal, 1950, 20, 363.
- (¹⁵) - CHAMPETIER (G.) *et* VIALARD (R.) - Bull. Soc. Chim. (Fr.), 1938, 5, 1042.
- (¹⁶) - MANN (J.) *et* MARRINAN (H.J.) - Trans. Faraday Soc., 1956, 52, 481.
- (¹⁷) - MARRINAN (H.J.) *et* MANN (J.) - J. Appl. Chem., 1954, 4, 204.
- (¹⁸) - MORRISON (J.L.) - Nature, 1960, 185, 160.
- (¹⁹) - VALENTINE (L.) - J. Polymer Sci., 1958, 27, 313.
- (²⁰) - JEFFRIES (R.) - Polymer, 1963, 4, 375.
- (²¹) - WADEHRA (I.L.), St JOHN-MANLEY (R.) *et* GORING (D.A.I.) - J. Appl. Polymer
Sci., 1965, 9, 2634.
- (²²) - POPIEL (W.J.) - J. Chem. Educ., 1966, 43, 415.
- (²³) - TALPADE (C.R.) *et* DASTOOR (P.N.) - J. Indian Chem. Soc., 1965, 42, 668.

- (24) - GILES (C.H.) et Mac EVAN (T.H.) - Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd ed., Vol. 3, London, 1957, p. 457.
- (25) - GILES (C.H.), Mac EVAN (T.H.), NAKHWA (S.N.) et SMITH (D.) - J. Chem. Soc., 1960, p. 3973.
- (26) - KIPPLING (J.J.) - "Adsorption from Solutions of non electrolytes", Academic Press Inc., London, 1965.
- (27) - TRAPNELL (B.M.W.) - "Chimisorption", Butterworths, London, 1955, p. 109-24.
HAYNARD (D.O.) et TRAPNELL (B.M.W.) - "Chimisorption", 2nd edn., Butterworths, London, 1964, p. 161-73.
- (28) - KÜSTER (F.W.) - Annalen, 1894, 283, 360.
- (29) - BERCEZELLER (L.) - Biochem. Zeitsch., 1922, 133, 502.
- (30) - HUEBNER (J.) et SINHA (J.N.) - Chem. Z., 1923, IV, 778.
- (31) - BOUTARIC (A.) et ANGLADE-THEVENET (S.) - Bull. Soc. Chim. (Fr.), 1942, 9, 782.
- (32) - BOUTARIC (A.) et FABRY (S.) - Bull. Soc. Chim. (Fr.), 1942, 9, 835.
- (33) - REMBADO (F.H.) et REMBADO (A.A.) - Industria y quim., 1946, 8, 175.
- (34) - SCHWERTASSEK (K.) - Melliand Textilber., 1931, 12, 457 ; 1932, 13, 536 ; 1933, 14, 73 ; 1939, 20, 433 et 1941, 22, 1.
- (35) - SCHWERTASSEK (K.) - Melliand Textilber., 1950, 31, 188 et 764 ; Faserforschung und Textiltechnik, 1952, 3, 87, 251, 449 et 477.
- (36) - ANGELESCU (E.) et DAMIAN (D.) - Bul. Inst. Natl. Cercetari Tehnol., 1948, 3, 149.
- (37) - ANGELESCU (E.) et MIRCESCU (J.) - Bull. Soc. Sc. Roumanie, 1924, 27, 56 ou J. Chim. Phys., 1928, 25, 327.
- (38) - BREGUET (A.) et CHAREYRON (C.) - Mem. services chim. état (Paris), 1952, 37, 249.
- (39) - CHITALE (A.G.) - Current Sci., (India), 1956, 25, 85.
- (40) - HESS (K.), STEINMANN (R.), KIESSIG (H.) et AVISIERS (I.) - Kolloid. Z., 1957, 153, 128.
HESS (K.), MAHL (H.) et BUTTER (E.) - Kolloid. Z., 1957, 155, 1.
- (41) - OKAJIMA (S.) et KIKUCHI (T.) - Kōgyō Kagaku Zasshi, 1958, 61, 601, 1295 et 1331.

- (42) - TANZAWA (H.) - J. Soc. Text. Cellulose Ind. [Japan], 1960, 16, 373.
- (43) - SCHWERTASSEK (K.) - Faserforsch. u. Textiltech., 1953, 4, 181.
- (44) - SCHWERTASSEK (K.) - Faserforsch. u. Textiltech., 1957, 8, 65.
- (45) - SCHWERTASSEK (K.) - Věda à výzkum průmyslu textil., 1958, 3, 5.
- (46) - SCHWERTASSEK (K.) - Melliand Textilber., 1951, 32, 460.
- (47) - SCHWERTASSEK (K.) - Melliand Textilber., 1951, 32, 774.
- (48) - HESSLER (R.E.) et POWER (L.E.) - Textile Research journal, 1954, 24, 822.
- (49) - MAJURY (T.G.) - Textile Research journal, 1956, 26, 457.
- (50) - CHITALE (A.G.) - Textile Research journal, 1955, 25, 886.
- (51) - BAILEY (A.V.), HONOLD (E.) et SKAU (E.L.) - Textile Research journal, 1958, 28, 895
- (52) - SCHWERTASSEK (K.) - Faserforsch. u. Textiltech., 1967, 18, 24.
- (53) - STAMM (A.J.) - Forest products journal, 1961, 22, 310.
- (54) - BALTON (F.N.) et TALBOT (B.E.) - A guide to Filter paper and Cellulose Powder Chromatography, H. Reeve Angel, Londres, 1952, p. 15.
- (55) - HERMANS (P.H.) - Kolloid Z., 1941, 97, 233.
- (56) - DANG VU BIEN - Thèse, Paris, 1965.
- (57) - URQUHART (A.R.) et WILLIAMS (A.M.) - J. Text. Ind., 1925, 16, T. 155.
- (58) - KOBLITZ (W.) et KRESSIG (H.) - Das Paper, 1960, 14, 179.
- (59) - DOPPERT (H.L.) - J. Polymer Sci., Part A-2, 1967, 5, 263.
- (60) - FOWLER (R.H.) et GUGGENHEIM (E.A.) - "Statistical Thermodynamics", Cambridge Univ. Press., 1949, p. 421.
- (61) - GILES (C.H.), JAIN (S.K.) et HASSAN (A.S.A.) - Chem. and Ind., 1955, p. 629.
- (62) - GILES (C.H.) et HASSAN (A.S.A.) - J. Soc. Dyers Col., 1958, 74, 846.
- (63) - JAKOWKIN - Z. Physik. chem., 1895, 18, 585 ; 1896, 20, 19.
- (64) - MYLIUS (F.) - Ber., 1887, 20, 589.
- (65) - RUNDLE (R.E.) et coll. - J. am. chem. Soc., 1943, 65, p. 142, 554, 1707 et 2200 ; 1947, 69, 1769.
- (66) - HIGGINBOTHAM (R.S.) et MORRISON (C.A.) - Chem. and Ind., 1947, p. 45.
- (67) - MURAKAMI (H.) - J. Chem. Phys., 1954, 22, 367 ; 1955, 23, 1979.
- (68) - MULLIKEN (R.S.) - J. am. chem. Soc., 1950, 72, 600 ; 1952, 74, 811.
- (69) - GREENWOOD (C.T.) et ROSSOTTI (H.) - J. Polymer Sci., 1958, 27, 481 ; 1959, 36, 557.
- (70) - HOLLO (J.) et SZEJTLI (J.) - Stärke, 1957, 9, 109 ; 1958, 10, 248.

- (71) - HOLLO (J.) et SZEJTLI (J.) - Periodica Polytechnica, 1957, 1, 223 ; 1958, 2, 25.
- (72) - HOLLO (J.) et SZEJTLI (J.) - Brauwissenschaft., 1960, 13, p. 348 et 380.
- (73) - HOLLO (J.) et SZEJTLI (J.) - Przemysl Spozywozy, 1957, 11, 429.
- (74) - BEAR (R.S.) - J. am. chem. Soc., 1944, 66, 2122.
- (75) - THOMA (J.A.) et FRENCH (D.) - J. am. chem. Soc., 1960, 82, 4144.
- (76) - MOKHNACH (V.O.) et RUSAKOVA (N.M.) - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1962, 145, 1290.
- (77) - KONTOS (E.G.) et BECKMANN (C.O.) - Am. chem. Soc., Abstr. Papers, 1962, 142, 100.
- (78) - TOLMASQUIN (E.) et ROSENTHAL (F.R.T.) - Anais Acad. Brasil Cienc., 1961, 33, 389.
- (79) - FREUDENBERG (K.) et CRAMER (F.) - Chem. Ber., 1950, 83, 296.
- (80) - CRAMER (F.) - Naturwissenschaften, 1951, 38, 188.
- (81) - YOSHIDA (M.) et ENDO (M.) - Kôgyô Kagaku Zasshi, 1956, 59, 1074.
- (82) - UEDA (S.) et KIMURA (T.) - Kobunshi Kagaku, 1958, 15, 243.
- (83) - ARIMOTO (H.) - Kobunshi Kagaku, 1962, 19, 101.
- (84) - PACETTI (S.) - Chim. e Ind. (Milan), 1961, 43, 1.
- (85) - KIMURA (T.) - Kobunshi Kagaku, 1958, 15, 288.
- (86) - MATSUBARA (I.) et MAGILL (J.H.) - Polymer, 1966, 7, 199.
- (87) - CANNEPIN (A.) et RAYON (J.) - Bull. Inst. Text. France, 1960, p. 89 ; 1963, p. 106.
- (88) - EARLAND (C.) et RAVEN (D.J.) - J. Phys. Chem., 1964, 68, 3734.
- (89) - EARLAND (C.) et RAVEN (D.J.) - 3è Congr. Intern. Rech. Textile lainière, Paris, 1965, II - Boulogne-sur-Seine, Inst. Text. France, p. 515.
- (90) - NEALE (S.M.) - J. Soc. Dyers Col., 1936, 52, 252.
- (91) - BOULTON (J.) et MORTON (T.H.) - J. Soc. Dyers Col., 1940, 56, 145.
- (92) - STANDING (H.A.) - Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 410.
- (93) - DENTON (P.) - J. Text. Inst., 1956, 47, T 570.
- (94) - ANDERSON (P.J.) et PETHICA (B.A.) - Trans. Faraday Soc., 1956, 52, 1080.
- (95) - STAMM (A.J.) - "Wood Chemistry", (Surface Properties of Cellulosic Materials), édité par Wise et Jahn, Reinhold, N.Y., 1952.
a) p. 694 ; b) p. 759.

- (96) - WILLE (R.G.) et GOOD (M.L.) - J. am. chem. Soc., 1957, 79, 1040.
- (97) - HILDEBRAND (J.H.) - J. am. chem. Soc., 1950, 72, 2273.
- (98) - STAMM (A.J.) - "Wood and Cellulose Science", Ronald, N.Y., 1964, p. 166.
- (99) - HERMANS (P.H.) - "Contribution à l'étude physique des fibres cellulosiques",
Gauthier, Paris, 1955, n. 27.
- (100) - BATTISTA (O.A.) et SMITH (P.A.) - Ind. Eng. Chem., 1962, 54, 20.
- (101) - HEYMANN (E.) - Trans. Faraday Soc., 1935, 31, 846.
- (102) - CUVELIER (G.) et AUBRY (M.) - Chimie et Industrie, 1963, 89, 571.
- (103) - BEDUNEAU (H.) - Revue des Produits Chimiques, 1964, n° 1321, p. 241.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
NOTIONS DE BASE	4
Généralités sur la cellulose	4
- Structure	4
- Cristallinité et accessibilité des fibres de cellulose	17
- Méthode d'étude de la structure des fibres cellulosiques	19
Généralités sur l'adsorption des corps en solution par les solides	23
- Adsorption et absorption	23
- Adsorption physique et chimisorption	23
- Isothermes d'adsorption	27
- Isothermes théoriques de Langmuir et de Freundlich	31
Travaux antérieurs concernant la sorption d'iode par des substances cellulosiques	34
- Principales indications sur le phénomène. Isothermes de sorption	34
- Coloration des fibres de cellulose par sorption d'iode	39
- Sorption d'iode en tant que méthode de mesure de la cristallinité des fibres cellulosiques	42
- Conclusions	44
ETUDE SYSTEMATIQUE DE LA SORPTION D'IODE PAR LA CELLULOSE NATIVE	45
Matériel et technique d'étude ; leur justification	46
- La cellulose Whatman	46
- Dessiccation de la cellulose d'essai	47
- Sorption dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau et gonflement dans l'eau liquide	47

- Détermination de la quantité (apparente) d'iode sorbée	50
- Sorption apparente et sorption réelle de l'iode par la cellulose	53
- Mode opératoire adopté	56
Essais préliminaires	57
- Iode consommé par réaction chimique avec la cellulose	57
- Influence du temps de contact sur la sorption d'iode	63
- Réversibilité de la sorption d'iode	66
- Influence de la proportion cellulose/solution dans le mélange réactionnel	68
- Lavage et dessiccation préalable de la cellulose d'essai	70
- Utilisations de solutions iodo-iodurées à différents pH	72
Isothermes de sorption d'iode	73
Influence de la concentration en iodure de potassium	86
Influence de la température	99
Utilisation de solutions d'iode dans l'eau pure	104
Utilisation de solutions d'iode dans divers liquides organiques anhydres	108
Influence du sulfate de sodium ajouté au milieu d'imprégnation	114
Discussion et conclusions	117
ETUDE COMPAREE DE LA SORPTION D'IODE PAR DIVERSES VARIETES CELLULOSIQUES	134
Matériel utilisé	134
Valeurs comparatives du gonflement à l'eau à 25° et à 0,5° des différents échantillons	135

Isothermes d'adsorption	136
Sorption d'iode par la cellulose Whatman hydrolysée	143
Examen des méthodes utilisées dans la détermination du degré de cristallinité	146
Discussion et conclusions	149
BIBLIOGRAPHIE	154

DEUXIEME THESE

LES LOIS GENERALES DE L'ADSORPTION

Vu et permis d'imprimer
MONTPELLIER, le

*Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,*

Vu et approuvé
MONTPELLIER, le

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*

